

SERIE A, N° 2.818

N° D'ORDRE

3.690

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

SÉRIS Georges

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SULFONATES
D'ALCOYLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Avril 1953 devant la Commission d'Examen

MM. DUPONT,

Président.

E. DARMOIS

WIEMANN

} *Examineurs.*

1953

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure	CHRETIEN	T	Chimie minérale
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions	P. DRACH	T	Zoologie
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique	KASTLER	T	Physique
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres
Robert LEVY	T	Physiologie comparée	EPHRUSSI	T	Génétique
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale	WURMSER	T	Biologie physico-chimique
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	BAUER	T	Chimie-Physique
DE BROGLIE	T	Théories physiques	RIVIERE		Géologie (P.C.B.)
JOB	T	Chimie générale	GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées	LUCAS	T	Physique
COMBES	T	Physiologie végétale	A. THOMAS	T	Evolution des êtres organisés
GARNIER	T	Géométrie supérieure	ARNULF		Optique appliquée
PERES	T	Mécanique des fluides et applications	MAX MORAND		Physique
LAUGIER	T	Physiologie générale	SOLEILLET		Physique
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.)	DANJON	T	Astronomie
G. RIBAUD	T	Hautes températures	FROMAGEOT	T	Chimie biologique
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste	LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste	JANET	T	Mathématiques générales
DUPONT	T	Théories chimiques	PETIT	T	Biologie maritime
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
BARRABE	T	Géologie structurale et géologie appliquée	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.)
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique	EICHORN		Biologie végétale (P.C.B.)
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique	DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.)
AUBEL	T	Chimie biologique	Mlle CAUCHOIS	T	Chimie-Physique
Mme JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité	THELLIER		Physique du Globe
PLANTEFOL	T	Botanique	AUDUBERT		Electrochimie
CABANNES	T	Recherches physiques	L'HERITIER		Génétique
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés	GRIVET	T	Radio Electricité
PREVOST	T	Chimie organique	PONCIN		Mécanique des fluides
BOULIGAN	T	Application de l'analyse à la Géométrie	THIRY	T	Mécanique appliquée
CHAUDRON	T	Chimie appliquée	DUBREIL		Mathématiques générales
WYART	T	Minéralogie	QUELET		Chimie (P.C.B.)
TEISSIER	T	Zoologie	CAGNIARD		Géophysique appliquée
MANGENOT	T	Biologie végétale	CHAMPETIER		Chimie appliquée
P. AUGER	T	Physique quant. et relat.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée
MONNIER		Physiologie générale	JUNG	T	Pétrographie
PIVETEAU	T	Géologie	TRILLAT		Physique (P.C.B.)
ROCARD	T	Physique	WEIMANN		Chimie (P.C.B.)
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N. Sup.)	JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.)
SCHAEFER	T	Physiologie des fonctions	WASSY		Physique de l'atmosphère
LAFFITTE	T	Chimie générale	DESTOUCHES		Théories physiques
FAVART	T	Mécanique générale	M. PRUVOST	T	Géologie
COULOMB	T	Physique du Globe	AMIEL		Chimie (P.C.B.)
GUINIER		Physique (P.C.B.)	HOCART		Minéralogie
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.)	MACHEBOEUF		Microbiologie
			J.-P. MATHIEU		Physique (P.C.B.)
			COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.)
			MAY		Biologie animale (P.C.B.)
			CHOQUET		Calcul différentiel
			FELDMANN		Biologie (P.C.B.)
			JOST		Biologie (P.C.B.)

Secrétaire Général C. MONIER

SERIE A, N° 2.818

N° D'ORDRE

3.690

THESES

présentées

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

SÉRIS Georges

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SULFONATES
D'ALCOYLE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Avril 1953 devant la Commission d'Examen

MM. DUPONT,

Président.

E. DARMOIS

WIEMANN

} Examinateurs.

SERIE A. N° 2303
N° DORDRE
3.690

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES



1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES SYNONYMES
D'ALCOOL

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

contenant le 21 février 1923 devant la Commission d'examen

Président

VICE-PRÉSIDENT

SECRÉTAIRE

SECRÉTAIRE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SULFONATES D'ALCOYLE

Les éthersels et les chlorures d'acides sulfoniques se différencient nettement des éthersels et des chlorures d'acides carboxyliques :

Alors que par exemple, les chlorures d'acides carboxyliques réagissent facilement sur les alcools, les chlorures d'acides sulfoniques sont pratiquement sans action sur ceux-ci.

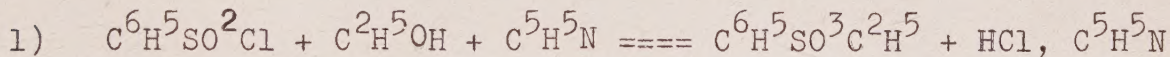
Par contre, alors que les éthersels d'acide carboxylique présentent une faible réactivité, toute une série d'éthersels d'acides sulfoniques, des arylsulfonates d'alcoyle en particulier ont des réactivités analogues à celle du sulfate d'éthyle. Ceci a permis en particulier à TESTARD (61) de préparer des arylsulfonates d'alcoyle pouvant réagir jusqu'à 3.250 fois plus vite que le sulfate d'éthyle.

Les réactions d'alcoylation des aryl-sulfonates d'alcoyle ont été étudiées avec soin d'une façon systématique par plusieurs auteurs; ils ont établi qu'il y a une corrélation entre la vitesse de saponification et la vitesse d'alcoylation.

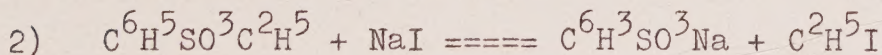
Ces considérations ont été le point de départ de notre travail.

Le but de la première partie de notre étude est :

a) d'une part, établir une corrélation entre la vitesse d'estérification des arylsulfochlorures en présence de pyridine :



la vitesse de double décomposition des arylsulfonates d'alcoyle :



et la vitesse de saponification de ceux-ci.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552217_0044

- b) d'autre part, d'étendre aux acides sulfoniques aliphatiques ces résultats., de façon à relier cette série peu étudiée à la série des acides aryl-sulfoniques.

Le but de la seconde partie est, partant de l'étude de la réaction de double décomposition, de mettre au point des méthodes de préparation de corps difficilement accessibles par d'autres voies.

En conséquence, nous avons fait réagir sur les sulfonates d'alcoyle successivement :

- a) les phosphates alcalins;
- b) les fluores alcalins;
- c) les dérivés nitrés sodés aliphatiques.

C H A P I T R E I

ETUDE DE L'ACTION DES ALCOOLS SUR LES SULFOCHLORURES DES SERIES AROMATIQUES ET ALIPHATIQUES

Nous avons déjà vu que pour la préparation des sulfonates d'alcoyle, il faut faire réagir le sulfochlorure sur l'alcool en présence de pyridine si non, on n'observe aucune réaction (1).

Nous avons successivement étudié :

1^o) l'influence de la quantité relative des constituants du mélange réactionnel:

Les différents auteurs utilisant ce mode d'estérification employaient tantôt un excès de sulfochlorure, tantôt un excès de pyridine, tantôt un excès d'alcool (11, 12, 65, 66). Aucun d'eux n'a fait d'étude précise pour déterminer l'influence de ces différents facteurs.

2^o) L'influence de la nature de l'arylsulfochlorure:

Dans ce but, nous avons préparé les sulfochlorures des acides benzène-sulfoniques, para-Toluènesulfoniques, para-bromobenzènesulfoniques et méta-nitro-benzènesulfoniques.

FOLDI (2), en 1920, montre la corrélation qui existait entre les vitesses de saponification et d'alcoylation pour un même sulfonate. DERENEMESNIL (67) put établir une classification des esters arylsulfoniques par vitesse croissante de saponification et d'alcoylation.

Nous avons comparé cette classification avec celle que nous avons obtenue avec les vitesses d'estérification pyridinée: Il existe également une corrélation entre les vitesses de saponification et d'estérification pyridinée.

3^o) L'influence de la nature de l'alkylsulfonate :

La série des acides sulfoniques aliphatiques a été peu étudiée jusqu'à présent, c'est pourquoi nous avons entrepris l'étude similaire des vitesses d'estérification pyridinée et de saponification.

Nous avons donc préparé les chlorures d'acides des acides méthane, éthane, propane, butane, isobutane, et allyl-sulfoniques et les esters éthyliques correspondants.

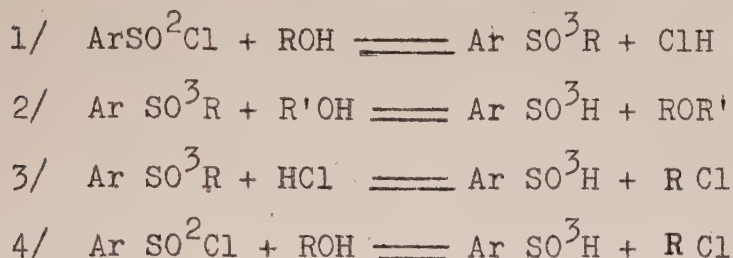
.....

Nous avons mesuré les vitesses de saponification et d'estérification et avons constaté que la parenté qui existe entre l'acide benzène sulfonique et l'acide méthane sulfonique s'atténue progressivement lorsqu'on passe aux acides sulfoniques aliphatiques ayant un nombre de carbone de plus en plus élevé.

Contrairement à ce que BURKHARDT et HELFERICH (3) notaient, le méthane-sulfochlorure et le méthane sulfonate d'éthyle ne sont pas plus réactifs que le benzène sulfochlorure et le benzène sulfonate d'éthyle.

I - ETUDE DE LA REACTION DU BENZENE-SULFOCHLORURE SUR L'ALCOOL ETHYLIQUE EN PRESENCE DE PYRIDINE

Lorsque l'on met en présence un sulfochlorure et un alcool quatre réactions ont lieu:



les réactions 1/ et 2/ sont prépondérantes, mais elles se font très lentement. C'est pourquoi les sulfonates d'alcoyles sont préparés de trois façons :

- 1°) Selon SCHILLER- OTTO (4) par action de sulfochlorure sur l'alcoolate de l'alcool correspondant;
- 2°) Selon SCHOTTER-BAUMANN par action de la soude sur un mélange du sulfo-chlorure et de l'alcool correspondants;
- 3°) Selon FERN et LAPWORTH (5) et VORLANDER et HOLTI (6) par action de la pyridine ou de la diméthyl-aniline sur un mélange de sulfochlorure et de l'alcool correspondant.

Cette troisième méthode est employée très fréquemment en particulier dans la chimie des sucres (par exemple par HELFERICK et FREUNDENBERG (7) et (8) et des polystérols (par exemple par REICHSTEIN et RUZICKA (9) et (10)). Elle permet une estérification sélective des différentes fonctions alcools. On opère soit en solution pyridinique, soit en solution benzénique. On évite toute élévation de température au début de la réaction en refroidissant à la glace ou seulement à l'eau (voir par exemple SEKERA (11) et TABERN (12)). On termine cette réaction à la température ordinaire ou en chauffant si elle est trop lente.

Ces exemples montrent que cette réaction est progressive, sensible à l'empêchement stérique et à la présence de groupes actifs. L'influence de la concentration des différents corps entrant en réaction n'est qu'implicitement indiquée dans la littérature et n'a pas fait l'objet d'une étude systématique.

Préparation du benzène sulfochlorure.

Nous avons choisi ce sulfochlorure, quoique rarement

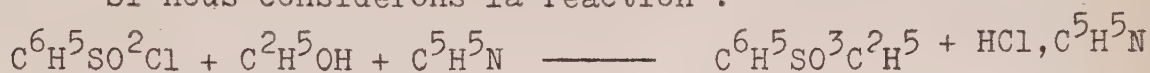
utilisé dans la littérature pour les raisons suivantes:

- 1°) Ce sulfochlorure a la structure la plus simple, aucun isomère ne peut le souiller;
- 2°) La réactivité de l'ester éthylique correspondant, d'après la classification établie par DERENNESNIL, est intermédiaire entre celles des esters éthyliques correspondant au m-nitro-benzène sulfochlorure et au toluène sulfochlorure.

Nous l'avons préparé par action de la chlorhydrine sulfurique sur le benzène, à froid et sans excès de benzène, de façon à éviter la formation de sulfone suivant les indications données par Organic-Synthèse t X p.6.

Méthode employée pour la mesure des vitesses de réaction :

Si nous considérons la réaction :



nous voyons que le seul corps titrable acidimétriquement dans l'eau est le chlorhydrate de pyridine . Donc, si nous agitons rapidement dans l'eau glacée le produit de la réaction et décantons rapidement, seul passera dans la couche aqueuse ce composé. Un essai à blanc, sans alcool, avec uniquement du sulfochlorure et la pyridine, nous a montré la validité de cette vue.

Pour faire nos mesures nous plaçons dans une ampoule à décanter de 50 cc, 2cc d'eau distillée et 15 cc d'éther de pétrole, nous plongeons cette ampoule dans un mélange glace et sel. On verse une prise d'essai de 5 cc dans l'ampoule à décanter sortie du bain glacé, on agite un nombre déterminé de fois (10 par exemple) et décante. On verse dans un Erlon de 100 cc, la couche aqueuse dans le minimum de temps. On titre ensuite avec de la soude N/10 au moyen d'un micro-burette de 2 cc de capacité, en présence de phtalène, l'acide chlorhydrique isolé ainsi. En opérant avec l'éther de pétrole, bon solvant du benzène sulfochlorure, mauvais solvant de l'alcool non anhydre et ne dissolvant pas du tout l'eau, nous évitons l'hydrolyse de ce sulfochlorure. Si l'on opère toujours de la même manière les erreurs par excès, inhérentes à la méthode, sont de l'ordre de 1/10 de centimètre cube et constantes en grandeur.

A la fin de la réaction nous titrons l'acidité totale du reste du mélange réactionnel; nous notons en particulier si cette acidité est excédentaire par rapport à l'acidité théorique dans l'affirmative nous en déduisons la quantité de sulfochlorure qui est hydrolysé au cours de la réaction par suite de l'humidité

.....

du solvant.

Mesure des vitesses d'estérification du benzène sulfochlorure:

Nous avons essayé de mettre en relief l'influence de la concentration des divers corps réagissants mis en oeuvre.

La première expérience est effectuée avec des quantités de réactifs correspondant à l'équation théorique de la réaction à savoir :

- Une molécule de sulfochlorure, une molécule de pyridine, une molécule d'alcool éthylique.

Les résultats seront répartis sur la courbe I.

Les autres expériences sont faites à partir de mélanges de ces trois corps, l'un d'entre eux, tour à tour, étant en large excès :

La courbe 2 correspond à une partie de sulfochlorure, plus deux parties de pyridine et une partie d'alcool;

La courbe 3 correspond à 2,6 parties de sulfochlorure, plus une partie de pyridine et une partie d'alcool;

La courbe 4 correspond à une partie de sulfochlorure, plus une partie de pyridine et deux parties d'alcool.

Dans toutes ces expériences les conditions opératoires furent identiques, de plus, ces réactions furent effectuées simultanément.

- Dans un ballon de 150 cc à col long on place 0,05 moléculegramme d'alcool (soit 2,3 gr d'alcool) et 0,05 moléculegramme de pyridine anhydre (soit 4 gr de pyridine) amené à 50 cc avec du tétrachlorure de carbone anhydre. On refroidit, en agitant mécaniquement dans un thermostat à zéro degré, jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint. Dans un autre récipient on place 0,05 moléculegramme de benzène sulfochlorure (soit 0,2 gr.) amené à 50 cc avec du tétrachlorure de carbone anhydre et l'on refroidit de la même façon. Quand les deux liquides sont à zéro degré, on verse la solution de benzène sulfochlorure dans le ballon, en maintenant l'agitation mécanique, on prélève 5 cc de ce liquide et on effectue le plus rapidement possible la première mesure. On prendra comme temps zéro le temps où l'on aura fini d'effectuer le prélèvement et la mesure.

A la fin de l'expérience, alors que la température du Thermostat est celle du laboratoire, on mesure le volume du

.....

produit de la réaction restant encore dans le ballon. On hydrolyse la totalité de ce liquide et l'on en mesure l'acidité.

Les autres expériences furent effectuées en multipliant les quantités de réactifs par les facteurs indiqués plus haut.

COURBE N°1 : Quantités stoechiométriques de réactifs.-

<u>Temps</u>	:	<u>% d'acide chlorhydrique libéré</u>
0 minute	:	17 %
5 "	:	29 %
15 "	:	40 %
30 "	:	64 %
75 "	:	91 %

Demi-réaction en 18 minutes environ.

COURBE N°2 : Excès de pyridine.-

<u>Temps</u>	:	<u>% d'acide chlorhydrique libéré</u>
0 minute	:	14 %
5 "	:	39 %
15 "	:	62 %
30 "	:	78 %
60 "	:	93 %

Demi-réaction en 8 minutes environ.

COURBE N°3 : Excès de sulfochlorure.-

<u>Temps</u>	:	<u>% d'acide chlorhydrique libéré</u>
0 minute	:	24 %
5 "	:	42 %
15 "	:	64 %
30 "	:	80 %
60 "	:	94 %

Demi-réaction en 7 minutes environ.

COURBE N°4 : Excès d'alcool.

<u>Temps</u>	:	<u>% d'acide chlorhydrique libéré</u>
0 minute	:	28 %
5 "	:	57 %
15 "	:	80 %
30 "	:	92 %
60 "	:	97 %

Demi-réaction en 5 minutes environ.

On peut donc remarquer que la demi-réaction, dans l'expérience N°4, est atteinte seulement en cinq minutes. Ce fait est en accord avec ceux observés par GOUBEAU (15) lors de son étude sur l'action des chlorures d'acide et des sulfochlorures en présence d'alcool éthylique absolu : la formation d'esters avait lieu à 50°, en solution très diluée, sans réaction secondaire (elle était pratiquement stoppée à zéro degré). Ce qui démontrerait l'action accélératrice d'un excès d'alcool, FERN et LAPWORTH ayant constaté par ailleurs que cette réaction si on n'opère pas dans ces conditions, c'est-à-dire en solution alcoolique diluée, est très lente.

Nous notons encore que l'influence d'un excès de pyridine et l'influence d'un excès de benzène sulfochlorure, sont équivalentes et peu marquées; on aurait pu s'attendre cependant à une action fortement accélératrice de la part d'un excès de sulfochlorure, GOUBEAU ayant mis en évidence la grande influence catalytique de l'acide chlorhydrique en milieu anhydre.

Etude de l'ordre des réactions étudiées.

On sait que les réactions du premier et du deuxième ordre sont régies par les équations suivantes :

$$1. \quad k_1 = \frac{1}{t} \quad L \quad \frac{a}{a-x} \quad 2. \quad k_{11} = \frac{1}{t} \quad \frac{1}{a-b} \quad L \quad \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$L'equation \ 2. \text{ devient } 3. \quad k_{111} = \frac{1}{t} \quad \frac{x}{a-x} \quad \text{si } b = a.$$

a et b = concentration en molécules par litre des corps A et B au début de la réaction, t = temps en secondes compté à partir du début de la réaction, x = la diminution des concentrations des corps A et B à l'instant t. Les équations demeurent valables si l'on effectue les mesures à partir d'un temps t_0 ne correspondant pas au début de la réaction, les concentrations a et b représentant alors les concentrations des corps A et B au temps t_0 pris pour nouvelle origine des temps. Pour déterminer l'ordre d'une

réaction (dans notre travail nous avons le choix entre le premier ordre, le deuxième ordre ou un ordre intermédiaire), deux méthodes, sont utilisables: la méthode par calcul des écarts maxima, la méthode graphique. La méthode par calcul des écarts maxima convient pour des études cinétiques précises. Par contre, elle ne permet pas de distinguer les écarts dus à des erreurs expérimentales de ceux dus à la variation systématique des valeurs calculées.

Nous avons donc employé la méthode graphique. Pour cela, pour chaque courbe de vitesse de réaction précédemment obtenue, nous avons tracé deux courbes en fonction du temps :

$$Y_1 = \text{Log} \frac{a}{a - x(t)} \qquad Y_{11} = \frac{x(t)}{a - x(t)}$$

Si l'une d'elles est assimilable à une droite alors que l'autre est régulièrement incurvée, nous en déduisons que la réaction est de l'ordre correspondant aux réactions 1. ou 3. Si les deux courbes sont régulièrement incurvées de telle façon qu'aucune des deux ne soit assimilable à une droite, nous sommes en présence d'une réaction d'ordre intermédiaire. Dans le cas étudié ici, nous constatons que la réaction I (quantité stœchiométrique de réactifs), est du premier ordre, alors que les réactions II, III et IV sont du deuxième ordre.

Nous avons calculé les constantes de vitesse correspondantes :

k_I	$= 0,106 \cdot 10^{-3}$	premier ordre
k_{II}	$= 0,196 \cdot 10^{-3}$	deuxième ordre
k_{III}	$= 0,145 \cdot 10^{-3}$	" "
k_{IV}	$= 0,381 \cdot 10^{-3}$	" "

Ces constantes confirment les conclusions tirées des temps de demi-réaction.

II - ETUDE DES VITESSES DE FORMATION DES ESTERS BUTYLIQUES DE QUELQUES BENZENES-SULFOCHLORURES SUBSTITUES, CATALYSES PAR LA PYRIDINE.

Nous étudierons dans ce paragraphe les vitesses de réaction sur l'alcool butylique en présence de pyridine, des quatre sulfochlorures suivants:

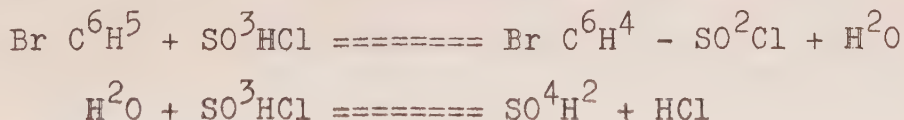
- le benzène-sulfochlorure,
- le para-bromo-benzène-sulfochlorure,
- le méta-nitro-benzène-sulfochlorure,
- le para-toluène-sulfochlorure.

Nous ferons un parallèle entre l'influence des substituants méthyl, bromo et nitro sur le cours de la saponification des esters éthyliques des acides sulfoniques correspondants aux sulfochlorures étudiés.

Préparation du para-bromo-benzène-sulfochlorure.

La méthode la plus pratique pour préparer ce corps est de faire agir la chlorhydrine sulfurique sur le bromobenzène selon NOLETUNG (5), BECKERTS, OTTO (14) et ARMSTRONG (15).

Dans un ballon à trois cols de 1 litre, muni d'un agitateur mécanique d'un tube à dégagement et d'une ampoule à décanter de 500 cc, on verse goutte à goutte 250 gr de chlorhydrine sulfurique (soit 2 molécule-gramme) sur 157 gr. de bromobenzène (soit 1 molécule-gramme), en maintenant une douce agitation. On opère à la température du laboratoire, il ne faut pas que la température soit supérieure à 15°. On continue l'agitation pendant tout le temps que dure le dégagement d'acide chlorhydrique, suivant les équations:



On chauffe encore pendant une heure à 30-35° le mélange. On verse sur la glace et lave à l'eau glacée, plusieurs fois. On décante et sèche sur sulfate de soude anhydre. On chasse sous pression réduite l'excès de bromobenzène. On distille finalement le bromo-benzène-sulfochlorure ($E_{15}^{\text{mm}} = 153^\circ$). On a un rendement de 80% par rapport au rendement théorique

.....

calculé par rapport à la chlorhydrine sulfurique.

Préparation du méta-nitro-benzène-sulfochlorure :

Nous avons opéré en deux stades suivant la méthode d'Obermüller légèrement modifiée (16): 1^o) Préparation du sulfonate de potassium. 2^o) Préparation, à partir de celui-ci, du sulfochlorure.

a) sulfonation du nitrobenzène :

Dans un ballon de 500 cc à large col, on ajoute 125 gr de nitro-benzène (soit 1 molécule-gramme) à 125 gr d'acide sulfurique à 100 % (acide sulfurique monohydraté). On ajoute alors 125 gr d'oléum à 70 % et l'on agite. On chauffe au bain d'huile pour que la température s'élève de 10^o en 2 heures, jusqu'à ce qu'elle atteigne 60^o-70^o. On arrête l'opération dès qu'une prise d'essai ajoutée à de l'eau ne donne pas de trouble (sulfonation complète). Dans l'eau, on peut noter cependant la présence de petites aiguilles dues à la formation de sulfone.

On verse de la glace, on neutralise avec un lait de chaux et filtre. On évapore à 400 cc et on ajoute 130 gr de carbonate de potassium. On pousse l'évaporation jusqu'à début de cristallisation. On recueille ainsi 108 gr de métanitra-benzène-sulfonate de potassium, ce qui correspond à un rendement de 45%. On ne forme par cette méthode qu'une faible quantité d'acide para-nitro-benzène sulfonique, environ 2 % de la masse recueillie.

b) préparation de sulfochlorure :

Le sel de potassium bien sec est additionné d'une fois et demie son poids de PCl_5 et intimement mélangé au mortier. On chauffe 3 heures au bain-marie. On chasse sous pression réduite tout l'oxy-chlorure de phosphore formé. On traite le résidu à l'eau glacée, la partie insoluble est séparée par filtration, séchée sous vide et purifiée par dissolution dans l'acétone anhydre additionnée de ligroïne. On obtient ainsi des cristaux blancs légèrement jaunes qui, bien secs, fondent à 61^o.

Le méta-nitro-benzène-sulfochlorure est très soluble dans l'acétone, l'amyloïne, l'acide acétique, beaucoup moins dans le benzène et le tétra-chlorure, il est très peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau et la ligroïne.

.....

On l'obtient ainsi avec un rendement de 80%, 108 gr de méta-nitro-benzène-sulfonate de potassium donnant 79 gr de sulfochlorure.

Préparation du para-toluène-sulfochlorure :

On opère comme pour le benzène-sulfochlorure, c'est-à-dire que l'on fait réagir sur le toluène sans excès, la chlorhydrine sulfurique. On termine la préparation par la distillation du sulfochlorure, qui passe à 145° sous 15 mm de pression. On essore soigneusement sur plaque poreuse les cristaux et l'on sépare ainsi l'isomère ortho-toluène-sulfochlorure qui aurait pu se former et qui est huileux. Le point de fusion du para-toluène-sulfochlorure est de 69°.

Méthode employée pour la mesure des vitesses de réaction :

Les travaux de BERGER-OLIVIER (17) sur la comparaison des vitesses d'hydrolyse des benzène-sulfochlorure, para-toluène-sulfochlorure et méta-nitro-benzène-sulfochlorure, ont démontré que la vitesse d'hydrolyse du para-toluène-sulfochlorure est beaucoup plus grande que celle du benzène-sulfochlorure et plus faible que celle du méta-nitro-benzène-sulfochlorure.

Les expériences que nous avons effectuées en voulant mesurer les vitesses de réaction de ces sulfochlorures sur l'alcool éthylique en présence de pyridine, ont vérifié ces faits

En effet, en opérant suivant le même mode opératoire qu'au paragraphe I, nous avons mesuré, immédiatement après la mise en présence des réactifs en quantités stoechiométriques, l'acidité libérée :

<u>t = 0, nom des sulfochlorures :</u>	<u>% de l'acide chlorhydrique libéré</u>
benzène-sulfochlorure:	10 %
para-toluène-sulfochlorure:	27 %
para-bromo-benzène-sulfochlorure:	30 %
méta-nitro-benzène-sulfochlorure:	38 %

Nous voyons donc que si l'on opérait selon ce mode opératoire, toutes nos mesures seraient entachées d'une erreur systématique considérable. Les courbes que nous avons obtenues sont inutilisables pour déterminer les temps des demi-réactions; cependant, elles permettent de voir que le méta-nitro-benzène-sulfochlorure agit plus vite que le para-bromo-benzène-sulfochlorure qui agit à son tour plus vite que le benzène-sulfochlorure, et enfin, que le para-toluène-sulfochlorure agit le plus lentement de tous.

Pour arriver à avoir une représentation plus précise du cours des réactions, nous opérons ainsi :

Au lieu d'éviter pendant les mesures l'hydrolyse du sulfochlorure n'ayant pas encore réagi, nous cherchons à l'hydrolyser entièrement et nous mesurons l'acidité totale du produit de l'hydrolyse. Etant donné que l'hydrolyse d'une molécule de sulfochlorure donne naissance à une molécule d'acide sulfonique et à une molécule d'acide chlorhydrique, au début de la réaction nous aurons deux fois plus d'acidité qu'à la fin de celle-ci; nous pouvons ainsi suivre la réaction.

Pour réaliser une hydrolyse totale et rapide du sulfochlorure présent, nous agitions la prise prélevée dans une ampoule à décanter contenant un mélange, préalablement refroidi à -15° , de pyridine et d'eau en quantités égales.

Ayant remarqué au paragraphe I que les temps de demi-réaction étaient très courts, nous opérons avec l'alcool butylique normal à la place d'alcool éthylique, de façon à avoir des durées plus mesurables. La réaction étant ainsi beaucoup plus lente, nous évitons, par surcroît, une trop grande perturbation causée par l'hydrolyse au cours des mesures. Enfin le tétra-chlorure de carbone étant un mauvais solvant des sulfochlorures étudiées, nous choisissons, pour le remplacer, l'amylone, qui dissout d'une part fort bien ces corps et qui d'autre part est insoluble dans l'eau.

A la fin de l'expérience, on mesure le volume du produit de la réaction restant dans le ballon et on fait l'hydrolyse totale du liquide. On dose ensuite l'acidité finale

Vitesses de réaction des aryl-sulfochlorures substitués sur l'alcool butylique en présence de pyridine et au sein de l'amylone:

Ces réactions ont lieu dans un thermostat, à zéro degré, avec agitation mécanique. Dans un ballon de 150 cc à col long, on place 0,05 moléculegramme d'alcool butylique normal anhydre (soit 3,7 gr) et 0,05 moléculegramme de pyridine anhydre (soit 4 gr), amené à 50 cc avec de l'amylone anhydre. Dans un autre récipient on verse 0,05 molécule-gramme de sulfochlorure amené à 50 cc avec de l'amylone. On refroidit les deux solutions et attend que l'équilibre thermique soit atteint; on transvase alors la solution de sulfochlorure dans le ballon.

Résultats :

a) avec le para-toluène-sulfochlorure :

<u>Temps</u>	:	<u>pourcentage en produit formé</u>
1 heure	:	20 %
2 -	:	28 %
6 -	:	48 %
10 -	:	62 %
24 -	:	93 %

Demi-réaction en 6 heures 30 environ.

b) avec le benzène-sulfochlorure :

<u>Temps</u>	:	<u>pourcentage en produit formé</u>
1 heure	:	18 %
2 -	:	29 %
6 -	:	55 %
10 -	:	63 %
24 -	:	95 %

demi-réaction en 5 heures environ

c) avec le para-bromo-benzène-sulfochlorure :

<u>Temps</u>	:	<u>pourcentage en produit formé</u>
1 heure	:	39 %
2 -	:	51 %
6 -	:	74 %
10 -	:	87 %

Demi-réaction en 2 heures environ

d) avec le méta-nitro-benzène-sulfochlorure:

<u>Temps</u>	:	<u>pourcentage en produit formé</u>
1 heure	:	48 %
2 -	:	60 %
6 -	:	81 %
10 -	:	92 %

Demi-réaction en 1 heure 10 environ.

.....

CONCLUSION.-

Nous constatons, après examen des figures 5 et 6, que les réactions des sulfochlorures aromatiques étudiés sur l'alcool butylique en présence de pyridine, sont du premier ordre. Les constantes de vitesses sont :

$$\begin{aligned} k_I &= 0,104. 10^{-4} \\ k_{II} &= 0,128. 10^{-4} \\ k_{III} &= 0,195. 10^{-4} \\ k_{IV} &= 0,230. 10^{-4} \end{aligned}$$

Il est intéressant de constater que la vitesse dans le cas du benzène-sulfochlorure est plus grande que dans le cas du para-toluène-sulfochlorure. Il est donc avantageux d'opérer avec le premier de ces sulfochlorures lorsque l'on veut obtenir des sulfonates et lorsqu'il est indifférent d'obtenir soit un benzène-sulfonate, soit un toluène-sulfonate. Dans le chapitre suivant, nous verrons au sujet du chlorure de l'acide méthane-sulfonique que HELFERICH (3) notait que ce sulfochlorure devrait être employé de préférence au para-toluène-sulfochlorure pour les mêmes raisons. Nous pouvons donc ici préconiser déjà l'emploi du benzène-sulfochlorure de préférence au paratoluène-sulfochlorure (1).

DERENEMESNIL, par des recherches effectuées dans le laboratoire du Professeur VAVON, a pu établir la classification des esters sulfoniques rapportés à la vitesse de saponification du mésitylène-sulfonate d'éthyle prise pour unité. Nous relevons les chiffres qui nous intéressent ici :

para-toluène-sulfonate d'éthyle	2,25
benzène-sulfonate d'éthyle	3,6
para-bromo-benzène-sulfonate d'éthyle ..	10,6
méta-nitro-benzène-sulfonate d'éthyle ..	30.

En prenant pour unité la vitesse de saponification du para-toluène-sulfonate d'éthyle, on a la classification :

para-toluène-sulfonate d'éthyle	1.
benzène-sulfonate d'éthyle	1,6
para-bromo-sulfonate d'éthyle	4,4
méta-nitro-benzène-sulfonate d'éthyle ..	13,3

.....

(1) le Benzène-sulfochlorure se conserve mieux que le para-toluène-sulfochlorure (voir les remarques sur la vitesse d'hydrolyse) et est soluble dans tous les solvants organiques en toutes proportions, ce qui n'est pas le cas du paratoluène sulfochlorure.

Or, nous établissons, pour les vitesses de réaction, que nous venons d'étudier, la classification suivante, par rapport à la vitesse de réaction du para-toluène-sulfochlorure prise pour unité :

para-toluène-sulfochlorure	1
benzène-sulfochlorure	1,3
para-bromo-benzène-sulfochlorure	3,2
méta-nitro-benzène-sulfochlorure	5,7

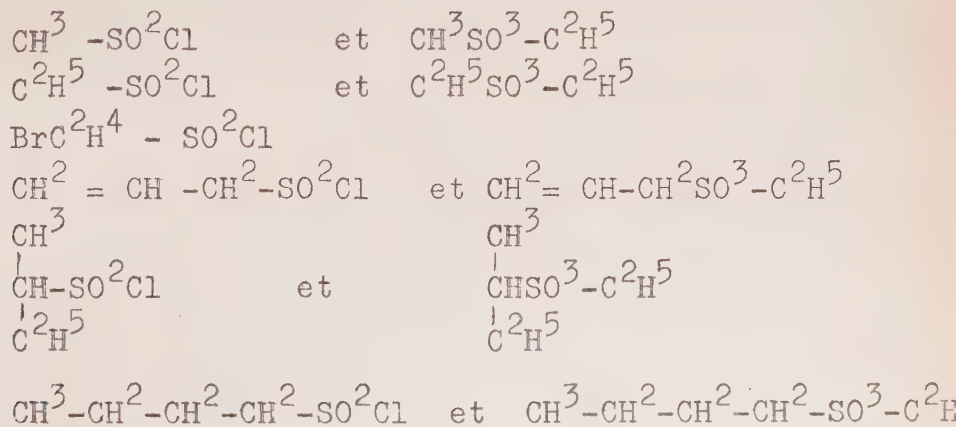
Il y a donc correspondance assez étroite entre ces deux classifications.

III. Extension aux acides sulfoniques gras de l'étude des vitesses de formation et de saponification des esters éthyliques de ces acides

Nous avons mis en évidence au paragraphe précédent une correspondance entre la vitesse de formation, par action de la pyridine et de l'alcool sur les benzène-sulfochlorures, et la vitesse de saponification des esters des acides sulfoniques.

Cette correspondance peut exister également dans le cas des acides gras sulfoniques. Il était d'autant plus intéressant de faire cette étude que HELFERICH (3) avait mis en lumière la grande réactivité du méthane-sulfochlorure et des esters de l'acide méthane-sulfonique. Une telle étude peut également faire entrer les acides gras sulfoniques aux côtés des acides aromatiques sulfoniques dont des classifications ont été établies par FOLDI (2), DEHENY (18), FURCHT et PRATORIUS (19) et enfin KASTLE, MURILL et FRAZER (20), puis dernièrement, nous l'avon vu, DERENEMESNIL.

Pour mettre en évidence les facteurs influant sur la réactivité des sulfochlorures et des sulfonates éthyliques gras nous avons fait la synthèse des corps suivants:



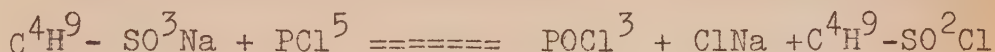
Nous avons préparé les esters éthyliques et effectué en même temps les mesures de vitesse de formation de ces corps, par action de sulfochlorure en présence de pyridine sur l'alcool éthylique; nous avons séparé par distillation sous pression réduite les esters cherchés.

I - Préparation des sulfochlorures :

Il faut dans cette série, opérer en deux stades, l'usage de la chlorhydrine sulfurique n'étant pas possible. Le premier stade consiste à préparer le sulfonate de sodium correspondant en faisant agir le sulfite de soude sur les sulfates, bromures ou chlorures, de méthyle, éthyle, butyle, iso-butyle, etc.. en présence d'alcool aqueux à reflux, suivant la réaction :



Le deuxième stade consiste à faire agir le pentachlorure de phosphore en léger excès sur le sulfonate de soude ainsi préparé



Exemples : a) Préparation du méthane-sulfonate de sodium:

Nous avons employé la méthode utilisée par DUTT (21) à partir du sulfate de méthyle. Dans un ballon de 2 litres à trois tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome, on porte à ébullition 375 cc d'eau. On verse en pluie, en une fois, 300 gr de sulfite de soude. On agite jusqu'à dissolution maximum. On verse 125 cc d'alcool méthylique, puis goutte à goutte 100 gr de sulfate de méthyle. On agite encore 2 heures en maintenant l'ébullition. On retire le réfrigérant et recueille la majeure partie de l'alcool, puis avec un jet d'air, en maintenant l'ébullition et l'agitation, on chasse l'eau. On arrête dès que le produit de la réaction commence à se prendre en masse. On verse dans un cristalliseur et porte à l'étuve à 105°. On extrait le sulfonate de soude par une ébullition prolongée de 24 heures, avec agitation, avec de l'alcool à 80 %, en ayant au préalable pulvérisé le produit de la réaction. Le rendement est d'environ 70 % par rapport au sulfate de méthyle, si l'on tient compte que seule la moitié du sulfate de méthyle réagit.

b) Préparation du méthane-sulfochlorure :

Par traitement du sulfonate de soude bien seg, et réduit en poudre au mortier, par un gros excès de P Cl^5 (un tiers en plus de la quantité théorique), on obtient le sulfochlorure. On opère dans un ballon à large col; on remue le mélange solide avec un fort agitateur. La réaction se produit après une ou deux minutes de chauffage au bain d'huile à 100°,

on observe alors la liquéfaction de la masse. La réaction calmée on chauffe encore pendant 10 heures. On distille sous pression réduite l'oxychlorure de phosphore formé, puis le méthane-sulfochlorure. On redistille ensuite à la pression ordinaire très lentement pour avoir une bonne séparation de l'oxychlorure de phosphore. On recueille alors du méthane-sulfochlorure pur. Il est souvent nécessaire de faire une troisième distillation. Le rendement est d'environ 80 % par rapport au méthane-sulfonate mis en oeuvre.

Les préparations de l'éthane-sulfonate de sodium et de l'éthane-sulfochlorure sont en tous points semblables à celles décrites plus haut.

Pour le bromo-éthane sulfonate de soude, nous avons opéré suivant la méthode décrite par NARVEL (21bis). On prend du dibromure d'éthylène que l'on fait réagir sur une solution hydro-alcoolique de sulfite de soude.

La préparation du sulfochlorure s'effectue de la même façon que pour les autres sulfochlorures.

Pendant la préparation des iso-butyl, butyl et allyl-sulfochlorures, nous avons noté un échauffement immédiat de la masse lors du broyage au mortier; la réaction démarre à froid, elle est très rapide et un chauffage à 100° du produit de la réaction pendant une heure est suffisant pour assurer la fin de celle-ci.

Nous noterons également que le tertio-butyl-sulfonate de sodium réagit très vivement sur PCl_5 , mais le sulfochlorure formé se détruit à la distillation et n'a pu être isolé.

II - Etude des vitesses de réaction des sulfochlorures de la série grasse sur l'alcool en présence de pyridine .

1°) Par dosage de l'acide chlorhydrique libéré :

Nous appliquons ici le même mode opératoire que celui mis au point au paragraphe 1, lors de l'étude de la même réaction avec le benzène sulfochlorure et l'alcool butylique. Nous avons opéré seulement sur quatre des six sulfochlorures préparés: le bromo-éthane-sulfochlorure et l'allyl-sulfochlorure sont trop instables; ce fait a d'ailleurs été confirmé indirectement par les travaux de WILLET, F. WHITHORE et E.P. LANDAU (22) qui, en préparant quelques esters de l'acide bromo-éthane-sulfonique, ont noté de mauvais rendements en employant l'action catalytique de la pyridine.

a) avec l'éthane-sulfochlorure :

On opère au thermostat à zéro degré:

<u>Temps</u>	:	<u>% de produit formé</u>
t = 0	:	26,5 %
15 minutes	:	33 %
30 -	:	35 %
2 heures 1/2	:	44,5 %
4 -	:	50,3 %

Temps de demi-réaction: 4 heures

b) avec l'éthane-sulfochlorure :

On opère au thermostat à 24°

<u>Temps</u>	:	<u>% de produit formé</u>
t = 0	:	26,5 %
30 minutes	:	35,2 %
60 -	:	42,5 %
2 heures	:	53 %
5 -	:	73 %

Temps de demi-réaction : 1 heure 45 minutes

c) avec le N.Butane sulfochlorure.

On opère à 24° au thermostat.

<u>Temps</u>	:	<u>% de produit formé</u>
t = 0	:	2,3 %
4 heures	:	29 %
6 -	:	39 %
12 -	:	52,5 %
18 - 1/2	:	62 %

Temps de demi-réaction : 10 heures 15 minutes.

d) avec l'iso-butane-sulfochlorure :

On opère au thermostat à 24°

<u>Temps</u>	:	<u>% de produit formé</u>
t = 0	:	2,5 %
2 heures	:	15 %
4 -	:	23,5 %
8 -	:	36,5 %
10 -	:	43, %
13 -	:	51 %

.....

Temps de demi-réaction : 13 heures.

Nous avons opéré avec l'éthane-sulfochlorure deux fois: une fois à 24° pour comparer la vitesse de ce sulfochlorure aux vitesses des butanes sulfochlorures, une fois à 0° pour comparer la vitesse de ce même sulfochlorure à la vitesse du benzène-sulfochlorure.

Nous pouvons remarquer qu'au temps zéro les courbes de l'éthane sulfochlorure sont loin de passer à l'origine (pour l'abscisse nulle on a pour les deux courbes l'ordonnée égale à 26,5). Nous constatons ainsi une forte hydrolyse de l'éthane-sulfochlorure pendant les mesures. Pour le méthane sulfochlorure nous avons, pour le temps zéro l'ordonnée égale à 93 %, ce qui rend illusoire la construction de toutes courbes.

Nous sommes conduits, pour comparer entre eux ces deux sulfochlorures, à faire des mesures analogues à celles effectuées au paragraphe II. Néanmoins, la conclusion de cette remarque est que la vitesse d'hydrolyse des sulfochlorures de la série grasse est considérable pour les premiers termes et va en décroissant avec le nombre de carbone, pour être négligeable dans le cas des butane-sulfochlorures.

2°) Dosage de l'acidité totale après hydrolyse du produit de la réaction .

Nous appliquons ici le mode opératoire du paragraphe II, en remarquant que nous employons l'alcool butylique normal et non l'alcool éthylique pour avoir une réaction plus lente (les alkyl-sulfochlorures étant solubles dans tous les solvants organiques usuels, nous avons employé ici l'amylone que pour respecter ce mode opératoire et permettre les comparaisons).

a) avec le méthane sulfochlorure, nous avons :

<u>Temps</u>	:	<u>% de produit formé</u>
t = 0	:	0
1 heure	:	18 %
2 -	:	28 %
6 -	:	50 %
10 -	:	65 %

Temps de demi-réaction : 6 heures.

b) avec l'éthane-sulfochlorure, nous avons:

<u>Temps</u>	<u>% de produit formé</u>
t = 0	0 %
2 heures	12 %
6 heures	21 %
10 -	28 %
30 -	51 %

Temps de demi-réaction: 29 heures

CONCLUSION.-

Nous constatons, après examen des figures 9, que les réactions des sulfochlorures aliphatiques étudiés sont du deuxième ordre. Nous n'avons calculé les constantes de vitesse que pour les réactions n'étant pas d'ordre intermédiaire:

k_I	= 0,578. 10^{-4}	(N-butane-sulfochlorure)
k_{II}	= 0,335. 10^{-4}	(iso-butane-sulfochlorure)
k_{III}	= 0,965. 10^{-4}	(méthane-sulfochlorure)

Nous pouvons résumer dans un tableau les expériences faites sur les sulfochlorures en prenant pour unité le temps de demi-réaction de l'isobutane-sulfochlorure :

isobutane-sulfochlorure	I
n.butane-sulfochlorure	1,12
éthane-sulfochlorure	7
toluène-sulfochlorure	30,5
méthane-sulfochlorure	33
benzène-sulfochlorure	40
p-bromo-benzène-sulfochlorure	97
m-nitro-benzène-sulfochlorure	175

Nous constatons que le méthane-sulfochlorure possède une réactivité exceptionnelle, sans toutefois égaler le benzène-sulfochlorure.

III - Etude des vitesses de saponification des alkyle-sulfonates d'éthyle :

Nous avons été conduits à faire cette étude pour comparer cette dernière classification avec celle basée sur les vitesses de saponification. Nous avons donc préparé à partir des alkyl-sulfochlorures obtenus précédemment les alkyl-sulfonates d'éthyle en faisant réagir sur ces sulfochlorures de l'alcoolate de sodium. Après distillation de ces corps,

nous avons dosé le soufre (par fusion alcaline et pesée du sulfate de barium, suivant la méthode habituelle) et pris l'indice de réfraction. Nous résumons l'ensemble des résultats des opérations précédentes en un tableau.

<u>Sulfochlorure</u>		<u>Point d'ébullition</u>	
méthane-sulfochlorure	:	58°/17 mm	
éthane-sulfochlorure	:	65°/13 mm	
allyle-sulfochlorure	:	80°/20 mm	
bromo-éthane-sulfochlorure	:	119-121 / 25 mm	
n.butane-sulfochlorure	:	96-97° / 18 mm	
iso-butane-sulfochlorure	:	90° / 20 mm	

	:	Point	:	Indice de	:	<u>Poids moléculaire</u>		
						réfraction:	par	par
<u>Sulfonate d'éthyle</u>	:	<u>d'ébullition</u>	:	<u>(D) à 23,5</u>	:	<u>calculé:</u>	<u>SO⁴Ba:</u>	<u>KOH</u>
méthane-sulfonate	:	88°/ 13 mm	:	1,4162	:	124	:	123 : 123,5
éthane-sulfonate	:	97°/ 13 mm	:	1,4212	:	138	:	136,5 137
allyle-sulfonate	:	104°/ 13 mm	:	1,4260	:	150	:	148 : 149
n. Butane-sulfonate	:	117°/ 13 mm	:	1,430	:	166	:	164,5 165
iso-butane-sulfonate	:	113°/ 13 mm	:	1,4292	:	166	:	165 : 164

.....

Afin d'avoir des résultats cohérents par rapport aux autres classifications, nos mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions que celles dans lesquelles opéraient DERENEMESNIL et TESTARD (61):

On pèse 0,005 molécule-gramme de sulfonate dans une fiole jaugée de 25 cc et on ajuste le volume avec de l'alcool à 95°. Dans une autre fiole jaugée de 25 cc on met 5 cc de soude normale et ajuste le volume avec de l'alcool à 95°. Lorsque les deux fioles ont été maintenues à la température de 24°, on les verse dans un petit ballon. L'instant de ce mélange est noté comme début de la réaction. On fait immédiatement un prélèvement de 5 cc. On répartit les autres prélèvements de façon à pouvoir tracer la courbe de saponification. On dose avec de l'acide N/10, dans une microburette; on titre en présence de phénolphtaléine.

a) vitesse de saponification du méthane-sulfonate d'éthyle :

On pèse 1/20 de molécule-gramme, soit 0,62 gr de ce sulfonate et on conduit l'opération comme il vient d'être dit.

Les résultats suivants ont été relevés :

<u>Temps</u>	:	<u>% de sulfonate saponifié</u>
0 minute	:	0
5 -	:	12 %
10 -	:	18 %
30 -	:	29%
60 -	:	41 %
90 -	:	48,2 %

Temps de demi-réaction : 98 minutes

b) vitesse de saponification de l'éthane-sulfonate d'éthyle :

<u>Temps</u>	:	<u>% de sulfonate saponifié</u>
0 minute	:	0
5 -	:	11 %
20 -	:	23 %
50 -	:	35 %
110 -	:	50 %

Temps de demi-réaction : 110 minutes.

c) Vitesse de saponification de l'allyl-sulfonate d'éthyle :

<u>Temps</u>	:	<u>% de sulfonate saponifié</u>
0 minute	:	0
5 -	:	13,3 %
20 -	:	25 %
50 -	:	38 %
110 -	:	56,5 %

Temps de demi-réaction : 85 minutes

d) vitesse de saponification du N-butane-sulfonate d'éthyle :

<u>Temps</u>	:	<u>% de sulfonate saponifié</u>
0 minute	:	0
9 -	:	13 %
19 -	:	20 %
60 -	:	36,2 %
120 -	:	50 %
180 -	:	60,25 %

Temps de demi-réaction : 120 minutes

e) vitesse de saponification de l'iso-butane-sulfonate d'éthyle :

<u>Temps</u>	:	<u>% de sulfonate saponifié</u>
0 minute	:	0 %
15 -	:	18 %
60 -	:	32 %
120 -	:	45 %
180 -	:	55,5 %

Temps de demi-réaction : 145 minutes

f) Vitesse de saponification du benzène-sulfonate d'éthyle :

Pour rattacher ces vitesses de réaction à celles des sulfonates d'éthyle étudiées par TESTARD et DERENEMESNIL, il faut connaître à 24°, température à laquelle notre étude a été effectuée, le temps de demi-réaction du benzène-sulfonate d'éthyle.

<u>Temps</u>	:	<u>% de sulfonate saponifié</u>
0 minute	:	0 %
5 -	:	9 %
10 -	:	16 %
50 -	:	33,25 %
60 -	:	48,2 %

Temps de demi-réaction : 65 minutes.

CONCLUSION :

Les réactions de saponification des sulfonates d'alcoyl sont donc du deuxième ordre. Les constantes de vitesse sont :

$$\begin{aligned}
 k_I &= 0,25. 10^{-5} \\
 k_{II} &= 0,181. 10^{-3} \\
 k_{III} &= 0,163. 10^{-3} \\
 k_{IV} &= 0,132. 10^{-3} \\
 k_V &= 0,129. 10^{-3} \\
 k_{VI} &= 0,096. 10^{-3}
 \end{aligned}$$

Etant donné que le benzène sulfonate d'éthyle est affecté du coefficient 3,6, lorsque l'on prend le mésitylène sulfonate d'éthyle pour unité de temps de demi-réaction, nous avons donc la classification suivante:

-butane-sulfonate d'éthyle..demi-réaction :	145 min.	coefficient:	1,6
utane-sulfonate d'éthyle ...	-	: 120	- - : 1,9
ane-sulfonate d'éthyle	-	: 110	- - : 2,1
uène-sulfonate d'éthyle ...	-	:	- - : 2,25
thane-sulfonate d'éthyle ...	-	: 95	- - : 2,4
yle-sulfonate d'éthyle ...	-	: 85	- - : 2,7
zène-sulfonate d'éthyle ...	-	: 65	- - : 3,6

Nous remarquons la place singulière de l'allyle-sulfonate d'éthyle; malheureusement, la préparation du sulfochlorure correspondant est d'un mauvais rendement et sa conservation est impossible. Le méthane-sulfonate d'éthyle s'intercalant entre le toluène et le benzène-sulfonate d'éthyle, il n'est pas avantageux de préparer des méthane-sulfonates, sauf si des considérations d'empêchement stérique faisaient déconseiller la préparation de benzène-sulfonates.

Dans les expériences qui suivent, nous emploieront donc des benzène-sulfonates, partout où cela sera possible, et éventuellement des m-dinitro-p-toluène-sulfonates si nous avons besoin de sulfonates hautement réactifs.

C H A P I T R E II

ETUDE DE L'ACTION PAR DOUBLE DECOMPOSITION DES SULFONATES D'ALCOYLE SUR LES SELS MINERAUX

Les arylsulfonates d'alcoyle sont remarquables par leur grande réactivité.

C'est ainsi qu'ils donnent lieu par exemple à des réactions d'alcoylation beaucoup plus facilement que les halogénures correspondants.

Ce fait est dû à la grande labilité de la liaison: "radical acide sulfonique - radical alcoyle".

La double décomposition des sulfonates d'alcoyle avec les sels minéraux est un effet de cette labilité.

Cette réaction a été étudiée dès 1925. Cependant la plupart des auteurs opéraient en milieu hétérogène, ce qui explique le mauvais rendement de leurs expériences :

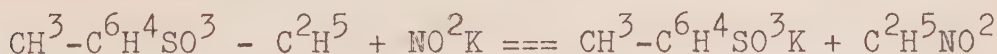
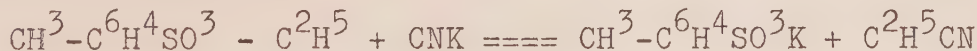
PRACOCK et J.KENON (23) et J.KENYON, H.PHILLIPS et H.G.TURLEY (24) remarquent que l'on peut effectuer la réaction suivante:



D'une façon analogue K.N. SLOTTA et LORENTZ (25) obtiennent l'isocyanate de méthyle à partir du sulfate de méthyle et de l'isocyanate de potassium :



Par la suite, RODIONOV (26) et U.C.SEKERA et C.S. NARVEL (27) préparent les nitroalkyles et les nitriles d'après les mêmes réactions :



FREUNDENBERG (28), HELFERICH (29), REICHSTEIN (30), au cours de leurs recherches sur les sucres, utilisent à plusieurs reprises la réaction 1), mais ils emploient l'iodure de sodium en solution dans l'acétone sous pression.

.....

On note encore en 1941 que MULLER et BATYKA (31) préparent le sulfocyanate de cholestérol à partir du toluène sulfonate de cholestérol et du sulfocyanure de potassium dissous dans l'acétone :



La conclusion des mémoires nous a incité à faire une étude plus détaillée et systématique de ces réactions:

Afin de déterminer les meilleures conditions opératoires, nous avons étudié :

- 1) l'influence du solvant dans lequel on réalise la réaction;
- 2) l'influence du métal, puis de l'halogène, du sel mis en jeu dans la double décomposition;
- 3) l'influence de la nature de l'acide sulfonique .

Mais les résultats obtenus dans ces différentes expériences montrent que si ces facteurs ont tous un rôle, aucun n'influence d'une façon considérable la marche de la réaction .

I - ETUDE DE LA PREPARATION DU BENZENE SULFONATE DE BUTYLE

Nous préparons le benzène sulfonate de butyle en vue d'exécuter les expériences envisagées avec un sulfonate répondant aux conditions suivantes:

1^o) donner lieu à des réactions ayant des vitesses facilement mesurables;

2^o) donner naissance à des produits faciles à identifier (pas trop volatils, ni difficiles à distiller).

Malheureusement il n'existe pas dans la littérature d'étude mettant en parallèle les différentes méthodes de préparation des sulfonates. C'est ce que nous avons fait. Dans ce but nous avons préparé le benzène sulfonate de butyle:

- I/ Selon SCHOTTER-BAUMAN ;
- 2/ en présence de pyridine;
- 3/ à partir du $C^4H^9-OMgBr$;
- 4/ à partir de C^4H^9-ONa

I/ réaction selon SCHOTTEN -BAUMAN :

On dissout 1/10 de molécule gramme de benzène sulfochlorure (18g) dans 100 cc d'éther et on ajoute 1/10 de molécule gramme d'alcool butylique (7,5 g). On agite fortement et verse goutte à goutte de la soude à 20%, jusqu'à ce que l'alcalinité du milieu réactionnel persiste et jusqu'à ce que la solution ne présente plus la réaction du chlore à la flamme. On chasse l'éther, distille. On a un rendement de 65%.

2/ catalyse à la pyridine :

A une solution de benzène sulfochlorure et d'alcool butylique préparée de la même façon que précédemment et refroidie au mélange glace et sel, on verse avec agitation et goutte à goutte (2/10 de molécule-gramme de pyridine (soit 16 g) dissous dans 50 cc d'éther anhydre. On laisse revenir à la température ordinaire et suspend l'agitation. Le lendemain on lave à l'eau, décante, sèche et distille. On a un rendement de 85%.

3/ action du benzène sulfochlorure sur $C^4H^9-OMgBr$:

On prépare le magnésium du bromure d'éthyle de façon à avoir 1/10 de molécule-gramme dans une solution environ normale. On verse goutte à goutte 7,5 g d'alcool butylique dissous dans 50 cc d'éther anhydre en agitant sous azote sec. On refroidit dans le mélange glace et sel, pendant l'opération et jusqu'à ce que le liquide redevienne à une température

.....

inférieure à zéro degré. On verse alors goutte à goutte ce mélange dans une solution de 18 g de benzène-sulfochlorure dissous dans 50 cc d'éther anhydre préalablement refroidis au mélange glace et sel. On agite pendant une heure, lave, sèche et distille, le rendement est d'environ 90%.

4/ Action du butylate de sodium sur le benzène-sulfochlorure:

On opère de la même façon que dans l'expérience précédente, en versant une solution contenant 1/10 de molécule-gramme de butylate de sodium dans le toluène, dans une solution de 1/10 de molécule-gramme de benzène-sulfochlorure dissous dans 50 cc de toluène-anhydre. Le rendement est de 80%.

CONCLUSION.

La méthode de choix pour la préparation des benzène-sulfonates d'alcyle est donc de faire réagir le benzène sulfochlorure sur le produit de l'action d'un magnésium sur l'alcool dont on veut obtenir le sulfonate.

II - INFLUENCE DU SOLVANT :

RODIONOV (26) note que lorsque l'on fait réagir les toluènes sulfonates d'alcyle sur une solution aqueuse de bromure de potassium à l'ébullition, on a un rendement en bromure d'alcyle pouvant aller de 70% pour l'éthyle à moins de 60% pour le butyle. Ceci est donc dû à l'action prolongée de l'eau bouillante, qui hydrolyse le sulfonate et ainsi fait baisser d'autant plus le rendement que la réaction du sel minéral est lente.

Pour obvier à cette réaction secondaire il faut opérer en milieu anhydre et pour accélérer la réaction principale il faut opérer en milieu homogène. Nous avons essayé de réaliser ces conditions en cherchant de bons solvants des sels minéraux et des sulfonates organiques.

Le diéthylène glycol ($\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2-\text{O}-\text{CH}^2-\text{CH}^2\text{OH}$) paraît être le solvant idéal pour ces réactions, étant à la fois bon solvant des corps minéraux et organiques, soluble dans l'eau et les solvants organiques, et ayant un point d'ébullition élevé (250°). Une distillation soignée sous vide suffit pour l'obtenir pur et anhydre.

Le mélange à parties égales de diéthylène glycol et d'acétone est également satisfaisant, mais il exige une plus grande masse de solvant. Pour l'employer, il faut opérer en deux temps: dissolution du sel minéral dans le glycol, dissolution du sulfonate dans l'acétone, puis mélange de ces deux solutions.

L'alcool méthylique et l'alcool éthylique (employés

.....

par KENNYON , (24) peuvent être également utilisés, mais la mise en solution des sels minéraux est plus laborieuse que dans le cas de l'utilisation du diéthylène glycol et de l'éthylène-glycol.

Pensant que l'eau pouvait gêner la réaction de double décomposition et diminuer le rendement, nous avons effectué quatre expériences :

- 1^o) en milieu anhydre
- 2^o) en milieu non anhydre.

a) Action du benzène sulfonate de butyle sur le bromure de potassium dans l'éthylèneglycol et l'acétone anhydre :

2,5 g de bromure de potassium sont dissous dans 25 cc d'éthylène-glycol à chaud, puis refroidis. On ajoute 25 cc d'une solution acétonique contenant 4,5 g de benzène sulfonate de butyle. On chauffe à 60° avec un réfrigérant à reflux pendant 8 heures. On lave à l'eau, extrait à l'éther puis distille. A 101° passe le bromure de butyle , on en recueille 2,7 g le rendement est un peu inférieur à 95%.

b) Action du benzène sulfonate de butyle sur le cyanure de potassium dans l'éthylèneglycol et l'acétone anhydre :

On prépare le cyanure de potassium anhydre par dissolution dans l'alcool méthylique et précipitation ultérieure par l'éther anhydre.

On dissout 2,5 g de cyanure de potassium dans 30 cc d'éthylène glycol anhydre. On ajoute un mélange de 32 g d'acétone et 8,2 g de benzène sulfonate de butyle. On chauffe à 50° pendant huit heures. On lave à l'eau, épuise à l'éther et distille. On recueille 2,85 g de nitrile de l'acide n-valérique passant à 140°. Le rendement est de 90%.

c) Action du benzène sulfonate de butyle sur le bromure de potassium dans l'éthylène glycol et l'acétone aqueux:

On répète l'expérience a) en opérant sur le mélange: 5 cc d'eau + 20 cc d'éthylène glycol + 25 cc acétone.

Le rendement est de 90%

d) Action du benzène sulfonate de butyle sur le cyanure de potassium dans l'éthylène glycol et l'acétone aqueux:

On répète l'expérience b) en opérant sur le mélange: 5 cc d'eau + 25 cc éthylène glycol + 40 cc acétone.

Le rendement est de 85%.

CONCLUSION.

Nous notons que la différence des rendements entre ces expériences n'est pas considérable. Par contre, ces rendements sont nettement supérieurs à ceux obtenus par RODIONOV (26) et SEKERA (27). Il importe donc d'opérer en milieu homogène sans être obligé d'opérer en milieu rigoureusement anhydre.

INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA VITESSE DE REACTION

Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 cc muni d'un réfrigérant à reflux on verse 25 cc d'éthylène glycol anhydre. On ajoute 1/60 de molécule-gramme de sel minéral broyé, que l'on fait dissoudre à chaud. On refroidit et verse 25 cc d'une solution acétonique contenant 1/60 de molécule-gramme de benzène sulfonate de butyle. Le mélange est parfaitement limpide. On effectue alors des prélèvements de un centimètre cube que l'on verse dans 50 cc d'eau et on titre à l'aide d'une microburette avec NO^+AgN en présence de fluorécéine dans le cas des halogénures ou en présence de diphényl-carbazide dans le cas des cyanures.

Nous avons fait trois essais avec l'iodure de potassium à 50°, dans le mélange éthylène-glycol et acétone, puis alcool éthylique et éthylène-glycol, et enfin dans le di-éthylène glycol.

I - Avec l'iodure de potassium dans le mélange éthylène-glycolacétone:

<u>Temps</u>	:	<u>% d'iodure formé</u>
	:	
15 minutes	:	28%
30 -	:	41%
1 heure	:	55,5%
2 -	:	71%
3	:	79%
5	:	90%
10	:	97%
	:	

Temps de demi-réaction : 45 minutes environ.

II - Iodure de potassium dans le mélange éthylène-glycol
alcool éthylique

<u>Temps</u>	:	<u>% d'iodure formé</u>
15 minutes	:	29%
30 -	:	42%
1 heure	:	53%
2 -	:	73%
3 -	:	82%
5 -	:	93%
10 -	:	96%

Temps de demi-réaction : 45 minutes environ.

III - Iodure de potassium dans le diéthylène-glycol.

<u>Temps</u>	:	<u>% d'iodure formé</u>
15 minutes	:	35%
30 -	:	47%
1 heure	:	57%
2 -	:	75%
3 -	:	83%
5 -	:	92%
10 -	:	96%

Temps de demi-réaction : 38 minutes environ.

CONCLUSION.-

Les solvants n'ont donc que peu d'influence sur le cours de la réaction, comme on peut le constater d'après les constantes de vitesse calculées :

$$k_I = 0.335 \cdot 10^{-3}$$

$$k_{II} = 0.335 \cdot 10^{-3}$$

$$k_{III} = 0.375 \cdot 10^{-3}$$

....

III - INFLUENCE DE LA NATURE DU METAL DU SEL MIS EN OEUVRE

Nous avons pensé qu'avec l'emploi de sels de certains métaux, la réaction aurait pu être accélérée. Pour compléter l'étude des alcalins, nous avons étudié les bromures de lithium et de sodium. Nous avons étudié également le bromure de magnésium pour essayer de mettre en évidence l'existence des deux atomes de brome dans la molécule.

I - Action du bromure de lithium dans le mélange acétone-éthylène-glycol :

<u>Temps</u>	:	<u>% de bromure formé</u>
1 heure	:	30%
2 -	:	44%
3 -	:	55%
5 -	:	67,1%
7 -	:	75%

Durée de la demi-réaction : 2 heures 1/2

II - action du bromure de Na dans le mélange acétone-éthylène glycol.

<u>Temps</u>	:	<u>% de bromure formé</u>
1 heure	:	21%
2 -	:	38%
3 -	:	50%
5 -	:	62%
7 -	:	73%

Durée de la demi-réaction : 3 heures environ

III - action du bromure de magnésium (une demi-molécule-gramme pour une molécule-gramme de benzène sulfonate de butyle) dans le mélange acétone-éthylène glycol :

<u>Temps</u>	:	<u>% de bromure formé</u>
1 heure	:	25%
2 -	:	42%
3 -	:	50%
5 -	:	58%
7 -	:	64%

Durée de la demi-réaction : 3 heures.

CONCLUSION.-

Les réactions du bromure de potassium, lithium et sodium sont du deuxième ordre d'après la figure 16.

Les constantes de vitesse sont:

$$\begin{aligned} k_I &= 0,125 \cdot 10^{-3} \quad (\text{BrK}, \text{Tableau I, p.38}) \\ k_{II} &= 0,170 \cdot 10^{-3} \quad (\text{BrLi}) \\ k_{III} &= 0,130 \cdot 10^{-3} \quad (\text{Br Na}) \end{aligned}$$

L'examen de la figure 16 montre également que la réaction avec le bromure de magnésium est une réaction complexe. La différence entre les deux atomes de brome est visible sur la courbe IV de la figure 15; on note une nette cassure de la courbe lorsque le deuxième atome de brome reste seul à réagir.

L'accélération de la vitesse de la réaction en fonction inverse de la masse atomique est faible; il n'y a qu'une différence d'une heure entre les temps de demi-réaction des bromures de potassium et de lithium (alors que la durée de demi-réaction pour ce dernier est de trois heures).

Etude de l'iodure de sodium :

La solubilité de l'iodure de sodium dans l'acétone, où il forme un complexe, met à part ce composé. Nous avons comparé l'action de ce dernier dans l'acétone et dans le diéthylène glycol, à froid.

I - Action de l'iodure de sodium dans le diéthylène glycol à froid.

<u>Temps</u>	:	<u>% d'iodure formé</u>
15 minutes	:	10 %
30 -	:	15 %
1 heure	:	25 %
2 -	:	37 %
3 -	+	46 %
4 -	:	54 %
5 -	:	61 %

Temps de demi-réaction : 3 heures 1/2.

II - Action de l'iodure de sodium dans l'acétone à froid :

<u>Temps</u>	:	<u>% d'iodure formé</u>
7 minutes	:	37 %
15 -	:	45 %
22 -	:	53 %
30 -	:	57 %
1 heure	:	66 %
2 -	:	77 %
3 -	:	81 %
4 -	✓	86 %

Temps de demi-réaction : 35 minutes.

Ce composé est donc nettement indiqué pour la préparation d'iodure à partir d'un benzène sulfonate.

Nous avons étudié également l'influence sur la vitesse de réaction d'un excès de benzène sulfonate de butyle :

III - Action de l'iodure de sodium sur le sulfonate de butyle en excès (50%) dans le diéthylène-glycol.

<u>Temps</u>	:	<u>% d'iodure formé par rapport</u>
	:	<u>à Nal</u>
30 minutes	:	20 %
1 heure	:	33 %
2 -	:	47 %
3 -	:	57 %
5 -	:	70 %

Temps de demi-réaction : 2 heures 1/4.

IV - Action de l'iodure de sodium sur le sulfonate de butyle en excès (100 %) dans le diéthylène glycol :

<u>Temps</u>	:	<u>% d'iodure formé par rapport</u>
	:	<u>à Nal</u>
30 minutes	:	28 %
1 heure	:	42 %
2 -	:	57 %
3 -	:	65 %
5 -	:	76 %

Temps de demi-réaction : 1 heure 1/2.

CONCLUSION.-

Les réactions étudiées sont toutes du deuxième ordre, leurs constantes de vitesse sont:

$$\begin{aligned} k_I &= 0,116 \cdot 10^{-3} \text{ (diéthylène glycol)} \\ k_{II} &= 0,406 \cdot 10^{-3} \text{ (acétone)} \\ k_{III} &= 0,183 \cdot 10^{-3} \text{ (excès(50\%)d'ester)} \\ k_{IV} &= 0,233 \cdot 10^{-3} \text{ (excès(100\%)d'ester)} \end{aligned}$$

L'iodure de sodium étant complexé par l'acétone réagit beaucoup plus vite que lorsqu'il est dissout dans un autre solvant.

Nous notons une accélération considérable de la vitesse de la réaction lorsque le sulfonate est en excès.

IV - INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE DU SEL MIS EN OEUVRE

Pour poursuivre l'étude débutée avec l'iodure de potassium, nous avons fait l'étude du chlorure et du bromure à 50°.

I - Bromure de potassium dans le mélange éthylène glycol-acéton

<u>Temps</u>	:	<u>% de bromure formé</u>
30 minutes	:	10 %
1 heure	:	19 %
2 -	:	34 %
5 -	:	59 %
9 -	:	75 %

Temps de demi-réaction : 3 heures 1/2 environ.

II - Action du chlorure de potassium dans le mélange acétone-éthylène-glycol.

<u>Temps</u>	:	<u>% de chlorure formé</u>
30 minutes	:	9 %
1 heure	:	15 %
2 -	:	24 %
5 -	:	42 %
9 -	:	59 %

Temps de demi-réaction : 7 heures environ.

III - Action du cyanure de potassium dans l'acétone-éthylène-glycol sur le benzène-sulfonate de butyle :

<u>Temps</u>	:	<u>% de nitrile formé</u>
15 minutes	:	35 %
30 -	:	47 %
1 heure	:	62 %
2 -	:	82 %
3 -	:	89 %

Temps de demi-réaction : 35 minutes environ.

CONCLUSION.

Les constantes de vitesse de ces réactions (qui sont toutes du deuxième ordre) sont :

$$\begin{aligned}
 k_I &= 0,730 \cdot 10^{-3} \quad (\text{CNK}) \\
 k_{II} &= 0,335 \cdot 10^{-3} \quad (\text{IK}) \\
 k_{III} &= 0,125 \cdot 10^{-3} \quad (\text{BrK}) \\
 k_{IV} &= 0,060 \cdot 10^{-3} \quad (\text{ClK})
 \end{aligned}$$

Nous constatons que le cyanure de potassium réagit beaucoup plus vite que l'iodure de potassium. Les halogénures se classent dans l'ordre iodure, bromure, chlorure.

Nous pouvons noter que plus la constante de dissociation de l'acide du sel est faible, plus la vitesse de la double décomposition avec ce sel est grande.

V. - INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDE SULFONIQUE DU SULFONATE DE BUTYLE ET ETUDE DE L'ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM.

A propos de la mesure de la vitesse de réaction du cyanure de potassium nous avons étudié l'influence de la nature de l'acide sulfonique du sulfonate de butyle :

I - Action du cyanure de potassium sur le bromo-benzène-sulfonate de butyle :

<u>Temps</u>	:	<u>% de nitrile formé</u>
15 minutes	:	47 %
30 -	:	63 %
1 heure	:	80 %
2 -	:	93 %
3 -	:	96 %

Temps de demi-réaction : 20 minutes.

II - Action du cyanure de potassium sur le toluène-sulfonate de butyle :

<u>Temps</u>	:	<u>% de nitrile formé</u>
15 minutes	:	23 %
30 -	:	36 %
1 heure	:	53 %
2 -	:	70 %
3 -	:	78 %

Temps de demi-réaction : 50 minutes.

Nous notons l'influence considérable, dans le sens des réactivités croissantes, des sulfonates, telles qu'elles ont été classées au Chapitre I :

Le bromosulfonate de butyle réagit plus vite que le benzène-sulfonate de butyle qui réagit à son tour plus vite que le toluène-sulfonate de butyle.

III - Action du cyanure de potassium sur le méthane sulfonate de butyle:

<u>Temps</u>	:	<u>% de nitrile formé</u>
15 minutes	:	27 %
30 -	:	41 %
1 heure	:	57 %
2 -	:	74 %
3 -	:	83 %

Temps de demi-réaction : 45 minutes.

CONCLUSION.-

Ces réactions sont du deuxième ordre; quoique la réaction I paraisse être d'un ordre légèrement inférieur, ce fait est sans doute dû à la trop grande rapidité de la réaction qui rend les mesures imprécises. Les constantes de vitesse sont

$$\begin{aligned}
 k_I &= 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ (Br-benzène-sulfonate)} \\
 k_{II} &= 0,730 \cdot 10^{-3} \text{ (benzène-sulfonate)} \\
 k_{III} &= 0,555 \cdot 10^{-3} \text{ (méthane-sulfonate)} \\
 k_{IV} &= 0,470 \cdot 10^{-3} \text{ (toluène-sulfonate)}
 \end{aligned}$$

Nous voyons que dans l'ensemble, les toluène, benzène et méthane sulfonate de butyle réagissent d'une façon analogue et que le choix pour leur emploi en synthèse est à peu près indifférent. Nous employons néanmoins dans les applications de la 2ème partie les benzène-sulfonates, non à cause de leur meilleure réactivité, mais à cause de la plus grande facilité d'obtention du benzène-sulfochlorure.

DEUXIEME PARTIE

APPLICATION DES REACTIONS DE DOUBLE DECOMPOSITION

La réaction de double décomposition des sulfonates d'alcoyle avec les sels minéraux consiste en dernière analyse à esthérifier d'une manière indirecte les alcools par des acides minéraux par passage intermédiaire des arylsulfonates de ces alcools. Il est donc intéressant d'appliquer cette méthode à la préparation d'éthers difficiles à atteindre ordinairement en particulier les fluorures et monophosphates d'alcoyle et les esters de la forme "aci" des dérivés nitrés aliphatiques.

CHAPITRE I

PREPARATION DES MONOPHOSPHATES D'ALCOYLE

La difficulté majeure de la préparation de ces corps est d'éviter la formation de dialcoyle phosphate. Il n'existe aucune méthode générale de préparation donnant dans tous les cas des rendements supérieurs aux autres, toutes présentent d'inconvénients.

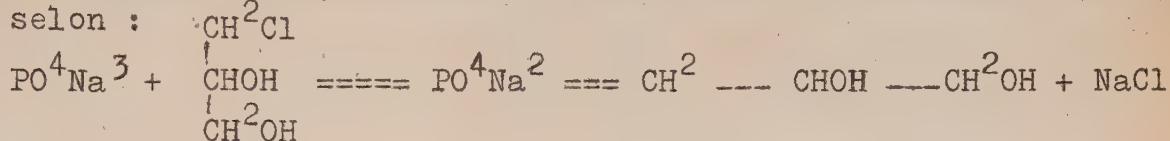
D'une manière générale les esters sont isolés à l'état de sels de baryum.

La méthode de CAVALIER (34) consiste à faire agir sur l'alcool en solution étherée, l'anhydride phosphorique. Il se produit un mélange complexe de mono- et de di-ester qu'il est très difficile de séparer, les rendements sont très faibles. WENIGER et CHERBULIEZ (35) ont apporté une modification en employant au lieu de l'anhydride phosphorique, l'acide pyrophosphorique, qu'ils considèrent comme étant l'agent effectif de ce genre de phosphorylation, obtenu par chauffage à 250°. Le rendement en mono-ester phosphorique est nettement amélioré mais la méthode n'est pas applicable dans tous les cas, et l'énorme excès d'acide employé impose, au cours de la purification, des manipulations portant sur de gros volumes. DESJOBERT (36) propose une variante de la méthode de CAVALIER en employant un mélange d'acide phosphorique et d'anhydride phosphorique. Dans ce cas les températures de réactions, jamais supérieures à 120°, excluent la formation d'acide pyrophosphorique et donc la réaction serait basée sur un autre type de réaction que dans la méthode de WENIGER et CHERBULIEZ.

La préparation des esters phosphoriques se fait également par action au sel d'argent de l'acide de benzyl-phosphorique selon SERZAS (37) ou par action du chlorure de l'acide

di-phényl-phosphorique selon BANGL MULLER (38). TODD (39) emploie également le di-benzyl-chlor-phosphonate que l'on ajoute en solution concentrée à l'alcool que l'on veut estérifier; les rendements oscillent entre 40 et 60%, cette réaction n'est pas non plus, d'après l'auteur, générale.

KING et PYMAN (40) ont les premiers effectué la synthèse du mono-ester phosphorique de la glycérine en faisant réagir en solution aqueuse, à la température du laboratoire, l' α -monochlorhydrine du glycérol sur le phosphate trisodique selon :



après plusieurs jours ces auteurs ont ajouté à la liqueur une solution de chlorure de calcium et par concentration ont obtenu l' α -glycérophosphate de calcium cristallisé.

O.BAILLY a repris la technique anglaise et l'a généralisée en l'appliquant à la préparation de méthyl, éthyl, isopropyl, isobutyl, allyl phosphate (41). Il se forme toujours un peu de di-ester-phosphorique à côté du mono-ester-phosphorique.

Dans une première partie, nous avons établi que la réaction n'a pas lieu avec les monophosphates alcalins, même avec les sulfonates très réactifs tels que les méta-dinitrotoluène sulfonate.

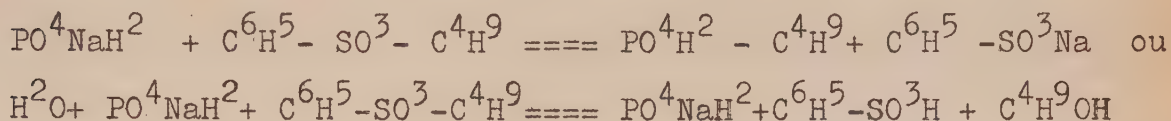
Dans une deuxième partie, nous avons essayé d'améliorer la technique de BAILLY par l'emploi des sulfonates d'alcoyle. Nous avons constaté que la réaction d'hydrogène considérablement cette préparation et qu'en définitive, l'emploi des sulfonates d'alcoyle est à déconseiller au même titre que l'emploi des sulfates d'alcoyle.

I - ACTION DE PO^4NaH^2 SUR LES ARYL-SULFONATES DE BUTYLE :

Les réactions étudiées au chapitre II portaient sur des sels d'acides monovalents. Pour être sûr de faire le mono-ester de butyle, il faut opérer sur des sels mono-basiques de l'acide phosphorique. Nous avons donc essayé de dissoudre dans les solvants déjà employés les monophosphates de lithium, sodium, potassium, ammonium, magnésium et calcium, dans l'alcool méthylique, l'acétone, le di-éthylène-glycol et le glycol. Leurs solubilités sont trop faibles pour que l'on puisse songer à effectuer une réaction avec ces solutions. Par contre dans la glycérine ces sels se dissolvent facilement, mais dès que l'on ajoute un tiers solvant, par exemple de l'acétone, il y a

formation de deux couches, la couche inférieure étant de la glycérine dissolvant la totalité du sel mis en oeuvre. Il faut donc renoncer à effectuer la réaction en milieu anhydre et il est nécessaire d'ajouter un peu d'eau au phosphate, pour permettre sa dissolution si l'on ne veut pas opérer avec de trop grands volumes.

On peut suivre la réaction par de simples mesures alcalimétriques, nous avons en effet deux réactions possibles:



Dans les deux cas la destruction du benzène-sulfonate de butyle s'accompagne d'une diminution de pH due à l'apparition d'une fonction fortement acide et titrable à l'hélianthine.

Pour x fractions de molécule de benzène-sulfonate de butyle détruite, nous avons à verser x fractions de molécules de soude pour rétablir la neutralité initiale à l'hélianthine.

Pour déterminer la quantité de phosphate estérifié, nous ajoutons à une prise d'essai de la soude jusqu'à virage à la phtaléine, puis nous traitons par un excès de nitrate d'argent :

Nous sommes alors en présence de benzène-sulfonate de soude, de phosphate monobutylique-disodique et de phosphate-disodique, il précipite donc le phosphate triargentique, suivant l'équation:



le pH diminue également à la suite de cette addition et il apparaît une fonction acide à forte constante de dissociation pour chaque fonction acide $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ à faible constante de dissociation.

On centrifuge et après un soigneux rinçage du précipité, on titre l'acidité de la liqueur obtenue (il est préférable d'ajouter à ce moment encore un peu d'indicateur).

a) Essai de l'action du phosphate monosodique sur le benzène sulfonate de butyle:

On dissout 4 g de benzène-sulfonate de butyle dans 20 cc d'acétone et 2,5 g de phosphate monosodique dans 40 cc de glycérine contenant 5% d'eau. On chauffe pendant 24 heures à 100°-110°.

Le dosage de l'acidité à l'héliantine indique que la totalité du benzène-sulfonate de butyle est détruite et le dosage de l'acidité après précipitation du phosphate tri-argentique indique qu'il n'y a pas eu d'estérification de l'acide phosphorique.

b) Action du méta-di-nitro-toluène-sulfonate de butyle sur le phosphate monosodique :

Pour accélérer la réaction entre le sulfonate et le phosphate monosodique, nous avons cherché à effectuer la réaction avec un sulfonate hautement réactif.

Nous avons donc préparé le méta-di-nitro-toluène-sulfonate de butyle. Dans ces conditions, il est possible d'opérer à température plus basse, ce qui peut avoir pour résultat de diminuer la vitesse d'hydrolyse du sulfonate, sans diminuer dans les mêmes proportions la vitesse de réaction.

On dissout 5 g de méta-di-nitro-toluène-sulfonate de butyle dans 15 cc d'acétone, et dans 30 cc de glycérine à 5% d'eau on dissout 2 g de phosphate monosodique. On effectue le mélange de ces solutions après les avoir chauffées à 50°. On maintient cette température pendant 24 heures. On dose alcalimétriquement comme précédemment. Les résultats démontrent que l'on a hydrolyse totale du méta-di-nitro-toluène-sulfonate de butyle.

II) ACTION DU PHOSPHATE TRISODIQUE SUR LE BENZENE SULFONATE D'ETHYLE :

Nous avons vu que BAILLY (41) a étudié des iodures d'alcoyles sur le phosphate trisodique, pour obtenir les mono-ester-phosphoriques. D'après les résultats de cet auteur l'hydrolyse au cours de la réaction est beaucoup plus importante lorsque l'on passe des iodures aux sulfates :

Sulfate d'éthyle, réaction à 50°, taux d'hydrolyse : 37 %

Iodure d'éthyle - 95-100°, - : 30 %

On remarque que si l'on avait opéré à 50° avec l'iodure d'éthyle, l'hydrolyse de ce corps aurait été inférieure à 30%, si l'on s'appuie sur les travaux de DESJOBERT (36) lors de son étude de l'influence de la température sur ce type de réaction.

Par contre, DESJOBERT opérant sur les mêmes corps a les résultats suivants:

Sulfate d'éthyle, réaction à 80°, taux d'hydrolyse : 25 %
 Iodure d'éthyle - à 60°, - - : 30 %

Il est encore à noter que si l'on avait opéré à 60° avec le sulfate d'éthyle le taux d'hydrolyse de ce corps aurait été inférieur à 25 %.

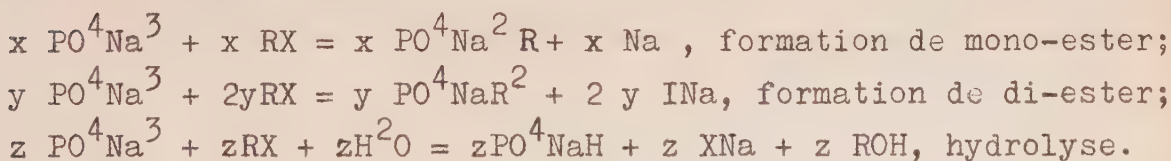
Alors que ces deux auteurs remarquent qu'au cours des réactions de double décomposition le taux d'hydrolyse de l'iodure d'éthyle est d'environ 30 %, le premier constate que le sulfate d'éthyle réagit avec un taux d'hydrolyse supérieur à celui de l'iodure d'éthyle (37 %), le deuxième auteur constate que le sulfate d'éthyle réagit avec un taux d'hydrolyse inférieur (25 %).

Il importait donc avant tout de refaire ces expériences pour lever cette contradiction. Car dans le cas où les vues de BAILLY se seraient révélées fausses, l'emploi des aryl-sulfonates d'alcoyles, qui ont des réactivités allant de celles de chlorures jusques et bien au-delà de celles des sulfates d'alcoyle, aurait été évidemment recommandable. En effet, le taux d'hydrolyse diminuerait pour des aryl-sulfonates à réactivité croissante. La synthèse par le phosphate-trisodique de mono-ester phosphorique d'alcools à poids moléculaire élevé aurait été possible.

Alors que ces auteurs opéraient à des températures variables à chaque expérience, nous effectuons nos expériences à 50° pour faciliter les comparaisons.

Nous n'établissons pas de courbes de vitesses de réaction, la réaction étudiée étant trop complexe, nous en calculons les rendements lorsque l'on observe la disparition à peu près complète de l'iodure du sulfate ou du sulfonate d'alcoyle mis en jeu.

Nous avons trois réactions possibles :



Nous titrons l'alcalinité à la phtaléïne sur une prise de 20 cc avec de l'acide nitrique $\frac{N}{5}$ nous lisons Ncc.

Nous continuons le titrage avec de l'hélianthine, nous ajoutons de nouveau ncc.

Nous faisons une nouvelle prise d'essai, nous versons de l'acide nitrique $\frac{N}{5}$ jusqu'à virage de la phtaléïne puis ajoutons un excès de nitrate d'argent. Après addition de soude en quantité correspondante à l'acide versé, nous titrons l'acidité résiduelle après centrifugation du précipité et réunion de la liqueur et des eaux de lavage, nous lisons:

p centimètres-cubes.

N correspondant à la quantité de phosphate trisodique restant, on en déduit la quantité de phosphate disparu et égale à

$$x + y + z;$$

n correspond à la quantité de phosphate disodique et de mono-ester phosphorique formée et égale à $x + z$;

p correspond à la quantité de phosphate disodique formé, donc à l'hydrolyse au cours de la réaction, égale à z.

On prépare une solution de phosphate trisodique environ $\frac{N}{5}$. On en prélève 1/10 de molécule-gramme. On ajoute l'halogénure, le sulfonate ou le sulfate d'alcoyle en quantité équimoléculaire. On étend à l'eau de façon à avoir 200 cc de solution. On porte au thermostat et agite mécaniquement.

On calcule, lorsque la réaction est achevée pratiquement (lorsque les 90% de l'halogénure d'alcoyle, par exemple, ont réagi) le bilan de la réaction en exprimant les résultats en molécules-gramme et en les rapportant à une molécule d'halogénure d'alcoyle mis en jeu ;

	PO^4Na^3	PO^4Na^2H	PO^4Na^2R	PO^4Na^2H	taux d'hydrolyse	mono-ester formé x	di-ester formé y
I C^2H^5	: 0,936	: 0,871	: 0,310	: 0,310	: 0,561	: 0,065	
$C^6H^5SO^3-C^2H^5$	: 0,922	: 0,845	: 0,352	: 0,352	: 0,493	: 0,077	
$SO^4(C^2H^5)^2$	: 0,919	: 0,838	: 0,370	: 0,370	: 0,468	: 0,081	

.....

Conclusion :

Nous constatons que ces résultats confirment les travaux de BAILLY . La préparation des mono-ester phosphoriques se fait avec de meilleurs rendements lorsque l'on part des iodures que lorsque l'on part des sulfonates ou des sulfates d'alcoyles. La réaction ne peut donc être améliorée par l'emploi de sulfonates, contrairement à ce que laissait prévoir la lecture des travaux de DESJOBERT.

Comme la trop faible solubilité du phosphate trisodique nous interdit d'effectuer les réactions avec les sulfonates en milieu non aqueux, nous avons été obligés de renoncer à ces essais.

C H A P I T R E I I

PREPARATION DES FLUORURES D'ALCOYLE

Les composés fluorés organiques sont beaucoup plus difficiles à préparer que les autres dérivés halogénés, leurs synthèses sont encore à l'heure actuelle, laborieuses. DUMAS et PELICOT (42), puis FREMY (43) préparent les fluorures de méthyle à partir du fluorure de potassium et des sulfates de méthyle et d'éthyle. MOISSAN (44) eut l'idée de substituer le chlore ou le brome d'un halogénure organique par le fluore par traitement avec le fluorure d'argent . C'est cette méthode qu'améliora SWARTS (45) en employant le fluorure de mercure. De nos jours on utilise encore ce type de préparation, mais l'agent fluorant le plus fréquemment utilisé est le trifluorure d'antimoine. On substitue généralement le chlore ou le brome d'un dérivé trihalogéné sur un même carbone, lié soit à un cycle benzénique (46) et (47), soit à un autre carbone par une double liaison (48).

Dans les pays où l'acide fluorhydrique anhydre et le fluor sont fabriqués industriellement et livrés en bouteilles aux laboratoires, la chimie des dérivés fluorés a suscité un regain d'intérêt.

L'acide fluorhydrique anhydre se fixe sur les doubles liaisons éthyléniques (49), le plus souvent avec l'aide d'un catalyseur, par exemple le tri-fluorure de bore (50). L'acide fluorhydrique anhydre se fixe également sur les triples liaisons, (51) mais il faut alors chauffer vers 100° et opérer avec un catalyseur spécial (chlorure de mercure et chlorure de baryum sur charbon actif). On peut réaliser à partir de cet acide des substitutions d'halogène en employant comme catalyseur l'oxyde mercurique (52).

Le fluor réagit très violemment lorsqu'il est en présence d'un corps organique. Dilué dans l'azote et à chaud, en présence de fluorure d'argent il se fixe sur le tri-fluorure de benzyle, selon l'équation :



Pour mémoire, nous indiquerons que l'on fluore le noyau benzénique en décomposant les diazoïques préparés à partir d'amines aromatiques par l'acide fluorhydrique concentré, selon WALLACH et HUSLER (53) ou l'acide fluoborique selon SCHIEMANN (54).

En résumé, il est donc à l'heure actuelle très difficile d'obtenir avec de bons rendements les dérivés fluorés; leurs préparations exigent souvent l'emploi d'acide fluorhydrique,

.....

difficilement maniable et de grande toxicité. Nous notons en particulier que toutes les améliorations mises au point au cours de la dernière décade et concernant l'obtention de ce corps, ne concernent souvent que la préparation de dérivés poly-halogénés; seule la fixation de l'acide fluorhydrique anhydre sur les doubles liaisons conduit à des dérivés monofluorés aliphatiques. Les réactions que nous avons étudiées dans le chapitre précédent, nous offrent un procédé simple pour atteindre également ce but.

Choix du solvant et du sel minéral.

Nous avons essayé de dissoudre les fluorures de sodium, potassium, ammonium, calcium, dans l'alcool méthylique, le di-éthylène glycol, l'éthylène-glycol. Si ces corps sont anhydres, ils sont insolubles; par contre, à l'état cristallisé, les fluorures de potassium et d'ammonium se dissolvent facilement à chaud dans les polyols. Nous opérons de préférence avec le fluorure de potassium, car le fluorure d'ammonium s'hydrolyse très facilement et libère de l'ammoniaque qui risque de saponifier les sulfonates d'alcoyle. L'action du fluorure de potassium sur ces corps se produisant aux alentours de 120° , pour ne pas être gêné par les vapeurs de solvant nous sommes amenés à prendre un solvant à haut point d'ébullition; le diéthylène glycol remplit cette condition.

Analyse de fluorures .

L'analyse des composés organiques du fluor se fait normalement par minéralisation dans une micro-bombe de Pregl en présence de peroxyde de sodium. En absence de cet appareil, nous avons été amenés à opérer selon WEARTY (62) qui a amélioré la méthode de DROGIN et ROSANOFF (63) :

On pèse $P = 0,2$ à $0,3$ g de fluorure organique et on dissout dans p.155 cc d'alcool séché sur sodium. On ajoute lentement P.40 g. de potassium. On chauffe doucement pour aider la dissolution du métal restant, on continue le chauffage à reflux pendant 24 heures. On refroidit et ajoute 200 cc d'eau, on neutralise à l'acide chlorhydrique N.

Sur une partie aliquote, on dose le fluore par le nitrate de thorium en présence d'alizarine sulfonate selon W.M. ASTIN et C.R.FERRIS (64); on titre la solution de nitrate de thorium au moyen d'une solution connue de fluorure de sodium (5)

Action du fluorure de potassium sur le benzène-sulfonate de butyl

Dans un ballon à distiller de 250 cc on verse 150 cc de di-éthylène glycol et 9,4 g. de fluorure de potassium hydraté

(1/10 de molécule-gramme). On chauffe à 100-150° pour faire dissoudre le fluorure. On refroidit à 120°-130° et verse goutte à goutte une solution de benzène-sulfonate de butyle contenue dans une ampoule à brome (21,4 g soit 1/10 de molécule-gramme). Le fluorure de butyle se dégage aussitôt. On le condense dans un ballon refroidi au mélange glace et sel. On chauffe à 135-140° jusqu'à cessation de tout dégagement.

Le fluorure de butyle redistillé est parfaitement pur

$E = 33^{\circ}$ $n_D^{15} : 1,342$ Rendement : 80 %

Action du fluorure de potassium sur le benzène-sulfonate d'octyle :

On opère de la même façon, sous vide réduit. On chauffe jusqu'à ce qu'on n'observe plus le dégagement du fluorure d'octyle. On a un rendement de 90%. Par redistillation on obtient le fluorure d'octyle pur :

$E = 142^{\circ}$ $n_D^{15} : 1,4005$. Il n'y a aucun résidu dans le ballon.

Teneur en fluor : Trouvé : 13,5 %; calculé : 14,4 %.

Ces deux fluorures avaient été préparés par SWARTS (55) à partir des iodurés de butyle et iodure d'octyle; le premier par action du fluorure de mercure, l'autre, à partir du fluorure d'argent. Dans ce dernier cas il se forme beaucoup d'octylène concurremment au fluorure d'octyle.

Action du fluorure de potassium sur le benzène-sulfonate d'éthyl

On opère de la même façon avec le benzène-sulfonate d'éthyl-benzène.

On recueille un produit, qui distillé à la pression ordinaire passe à 155° et a pour indice de réfraction $n_D^{15} = 1,5182$. Le corps qui pourrait souiller ce fluorure serait le styrolène qui bout à 144° et a pour indice $n_D^{15} = 1,5457$ (notons que l'alcool phényl-éthylque qui pourrait se former par hydrolyse du sulfonate bout à 219°-222° et a pour indice $n_D^{15} = 1,5357$). Le seul composé qui a un indice de réfraction inférieur à ce corps est l'éthyl-benzène ($E = 136^{\circ}$ $n_D^{15} = 1,4990$).

Les constantes physiques de ce corps sont bien en accord avec celles que l'on aurait pu prévoir pour le fluorure d'éthyl-benzène.

Teneur en fluor : Trouvé : 13,6 % - Calculé : 15,3 %.

.....

Action du fluorure de potassium sur les sulfonates de cyclo-héxyle :

a) action sur le benzène-sulfonate de cyclohexyle :

Le fluorure de cyclo-héxyle a été préparé à partir du cyclo-hexène par action de l'acide fluorhydrique anhydre par quatre auteurs (56), (57), (58), et (59).

Il faut opérer à basse température (de 0° à 78°), les rendements sont voisins de 70 %. Ce corps se décompose lentement à température ordinaire, il distille sous 300 mm de mercure à 71-75° et sous 200 mm vers 60°.

Pour le préparer nous opérons donc sous une pression de 200 mm de mercure, suivant le mode de préparation habituel. Mais au lieu de recueillir le fluorure attendu, nous recueillons uniquement le cyclohexène dû à la décomposition thermique du benzène-sulfonate de cyclo-hexyle.

b) action sur la m-dinitro-toluène-sulfonate de cyclo-hexyle

Pour effectuer la double-décomposition à une température inférieure à 120°-130°, température à laquelle nos préparations étaient réalisées il faut faire réagir le fluorure de potassium sur un sulfonate de cyclo-hexyle hautement réactif. C'est dans ce but que nous avons préparé le m-di-nitro-toluène sulfonate de cyclo-hexyle à partir du cyclo-hexanol sodé sur le sulfochlorure correspondant. On obtient l'ester avec un rendement de 60%, ce corps fond à 90°, il est très soluble dans le toluène, soluble dans le tétra-chlorure de carbone, très soluble dans l'acétone.

On dissout 34,4 g de sulfonate dans 200 cc d'acétone et 9,4 g de fluorure de potassium dans 200 cc de diéthylène-glycol (soit : 1/10 de molécule-gramme pour chacun des corps réagissants).

On mélange les deux solutions chauffées à 50°. On maintient le chauffage pendant 7 heures. (A ce moment, une prise du mélange réactionnel de 1 cc, additionnée de 10 cc d'eau, ne se trouble plus par formation de petits cristaux de m-di-nitro-toluène sulfonate de cyclohexyle au bout de quelques minutes).

On épuise à l'éther, lave à l'eau, sèche et distille. On obtient ainsi le fluorure de cyclohexyle qui passe à 60-63° sous 200 mm de mercure et a pour indice $n_D^{20} = 1,4147$.

CONCLUSION

La double décomposition des aryle-sulfonates d'alcoyle avec le fluorure de potassium est un moyen très pratique pour préparer les mono-fluorures d'alcoyle primaire avec de bons rendements. Cette réaction très douce permet de substituer aux hydroxyles alcooliques primaires le fluor et peut donc être utilisée avec profit.

C H A P I T R E I I I

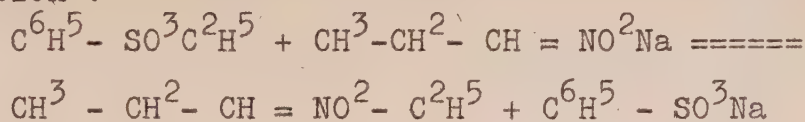
ACTION DES SULFONATES D'ALCOYLE SUR LES DERIVES

NITRES SODES DE LA SERIE GRASSE

On sait que les dérivés nitrés de la série grasse peuvent être considérés comme des acides et donnent des sels de sodium par suite de l'isomérisation :



Les sulfonates d'alcoyle sont donc susceptibles de réagir sur ces dérivés sodés suivant la réaction de double décomposition :



L'ester de la forme aci du dérivé nitré pourrait être ainsi obtenu. C'est ce que nous avons tenté, de tels corps n'ayant pas encore été préparés. Seul, J. Von Braun (B.45, 384, 1912) avait essayé de les préparer et n'avait obtenu que des produits de dégradation.

Nous avons étudié sans succès la réaction du nitro-méthane sodé sur le benzène-sulfonate d'éthyle et le benzène-sulfonate de méthyle.

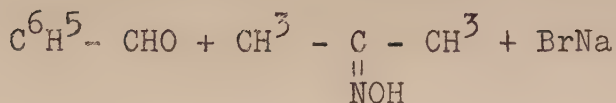
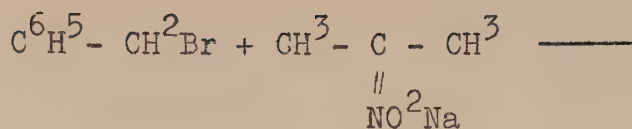
Nous avons ensuite étudié la réaction du nitro-propane sodé sur les :

- 1^o) benzène-sulfonates de méthyle ;
- 2^o) benzène-sulfonates d'éthyle ;
- 3^o) benzène-sulfonates de butyle.

Nous avons obtenu, outre du benzène-sulfonate de sodium, les aldéhydes correspondant aux radicaux alcoyles, à savoir :

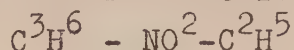
- de l'acétaldéhyde et de la butyraldéhyde.

Le nitro-propane sodé agit ici comme un oxydant. Cette réaction serait la généralisation de celle du bromure de benzyl sur le nitro-3-propane sodé.



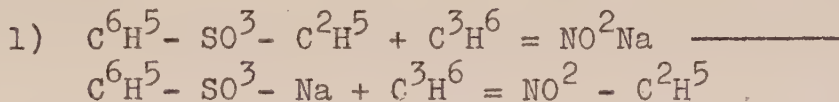
étudiée par Hass (J.Am.Chem.Soc., 1949, 1767).

La formation de l'aldéhyde pourrait être due à la décomposition de l'ester du dérivé nitré sous la forme aci :



En effet, J.Von BRAUN remarque qu'un tel corps ne peut être isolé car il est trop instable et donne lieu à une décomposition immédiate.

Nous avons donc cherché à vérifier l'existence d'une suite de réactions :



Nous n'avons pu mettre en évidence que la formation de l'aldéhyde et du sulfonate de soude, sans pouvoir isoler l'oxine en quantité correspondant à la réaction.

I - ETUDE DE L'ACTION DU NITRO-METHANE SODE SUR LES BENZENE-SULFONATES D'ALCOYLE.-

a) Préparation de nitro-méthane sodé :

On pèse 61 g de nit-ro-méthane que l'on ajoute à une solution alcoolique (500 cc) d'éthylate de sodium (25 g de Na) en agitant fortement. On ajoute 1 litre d'éther de pétrole et on filtre. Après séchage à l'air, on obtient une poudre blanche impalpable.

Le rendement est quantitatif.

Le nitro-méthane sodé n'est pas soluble dans les solvants usuels, sauf dans les poly-ols: glycols, glycérine, éthylène-glycol, etc...

Le di-éthylène-glycol a l'avantage d'être miscible avec les autres solvants organiques. C'est pour cette raison que l'on utilisera ce corps comme solvant dans nos expériences.

b) Action du nitro-méthane-sodé sur le benzène-sulfonate de méthyle.

On dessèche le di-éthylène-glycol par distillation sous vide, on ne prend que le coeur du distillat.

1) Réaction à froid:

On pèse 21 g de nitro-méthane sodé que l'on dissout au bain-marie, en agitant, dans 100 cc de di-éthylène-glycol. On dissout, d'autre part, 41 g de benzène-sulfonate de méthyle dans 50 cc de di-éthylène-glycol. On mélange ces solutions dans un ballon de 250 cc: le liquide reste incolore, mais, au bout de quelques heures, un échauffement se produit, pouvant atteindre 80°-90° et le mélange brunit fortement. Du benzène sulfonate de sodium cristallise alors. Par filtration, on peut isoler ce corps. On ajoute 100 cc d'acétone anhydre et filtre de nouveau le benzène-sulfonate de sodium qui vient encore de précipiter. Tous les produits de la réaction sont solubles dans l'eau, sauf un peu de nitro-méthane qui est isolé par décantation. La quantité de benzène-sulfonate de sodium, après lavage à l'acétone, puis séchage à l'air, est de 40 g quantité correspondant à peu de chose près à la théorie.

Dans une seconde série d'expériences au lieu de précipiter tout le benzène-sulfonate de sodium, on distille le produit de la réaction, après filtration de ce corps. Il passe un azéotrope à 75°, contenant du nitro-méthane et de l'alcool méthylique; la quantité de nitro-méthane ainsi récupérée est très faible: 5 g la quantité d'alcool méthylique est d'environ 2 g.

2) Réaction à chaud :

La réaction instantanée ne permet pas d'isoler les produits intermédiaires qui se forment au cours de la réaction. Il est donc intéressant d'isoler ceux-ci du mélange réactionnel au fur et à mesure de leur production. Pour le réaliser, on opère sous vide, en recueillant les produits dans un ballon maintenu à 0°. Un piège à air liquide arrête les vapeurs qui auraient échappé à la condensation. On prépare le mélange réactionnel au dernier moment, et on le verse goutte à goutte dans un tube à réaction chauffé à 100°.

Le mélange réactionnel est préparé ainsi :

.....

On ajoute une solution de 21 g de nitro-méthane sodé dans 100 cc de di-éthylène-glycol à une solution de 41 g de benzène-sulfonate de méthyle dans 50 cc de di-éthylène-glycol.

On observe une ébullition dès l'entrée du mélange réactionnel dans le tube chauffé et la condensation de vapeurs dans le piège à air liquide. A la distillation, ce liquide passe à 75°, il se révèle être à l'analyse un azéotrope alcool méthylique-nitro-méthane (à peu près 65% de nitro-méthane et 35% d'alcool méthylique): dans l'eau le nitro-méthane décante dans la partie aqueuse on dose l'alcool méthylique.

II - ACTION DU NITRO -PROPANE SODE SUR LES BENZENE-SULFONATES D'ALCOYLE.

Nous avons pensé que la réaction du nitro-méthane sodé sur les benzène-sulfonates d'alcoyle est peut-être perturbée par l'action du solvant (di-éthylène-glycol). Comme ce dernier est imposé par le nitro-méthane sodé, il est impossible de changer de solvant. Il faut donc opérer avec un autre composé nitré : le nitro-propane normal sodé, par exemple. On peut alors opérer dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, le benzène, etc.. les réactions sont plus aisées à réaliser ainsi : solvants plus faciles à purifier et plus faciles à chasser.

a) action du nitro-propane normal sodé sur le benzène sulfonate de méthyle au sein de l'alcool méthylique

On prépare du méthylate de sodium en versant 12,5 g de sodium dans 500 cc d'alcool méthylique pur et anhydre. On verse 51,5 g de nitro-propane normal dans cette solution en agitant et refroidissant on a ainsi une précipitation partielle de nit-ro-propane normal sodé.

On verse alors dans un ballon de 1 litre rempli de cette solution, 91 g de benzène-sulfonate de méthyle par une ampoule à brome. On chauffe au bain-marie et maintient une douce agitation pendant cette addition et pendant une heure, durée approximative de la réaction. Dès que la température atteint 60°, on a un brunissement léger du liquide et solubilisation du nitro-propane sodé restant en suspension. On arrête le chauffage du ballon, la température continue néanmoins à s'élever jusqu'à 80°, il se forme une précipitation de paillettes caractéristiques du benzène-sulfonate de sodium.

Dès que la température du mélange réactionnel commence à baisser, on chauffe de nouveau au bain-marie et chasse l'alcool sous vide partiel. On le recueille dans un ballon refroidi avec de l'eau glacé et on arrête les vapeurs non encore condensées dans un piège à air liquide.

.....

Il ne distille que de l'alcool méthylique. Malgré la température peu élevée du ballon (40°-50°) le résidu est brun-roux extrêmement foncé et à odeur éthérée. Par addition d'éther de pétrole, on précipite tout le sulfonate de sodium. Après avoir chassé l'éther de pétrole, on distille le résidu liquide. Le produit se décompose pendant la distillation et on n'observe pas de palier pendant celle-ci.

b) action du nitro-propane normal sodé sur le benzène sulfonate d'éthyle au sein de l'alcool méthylique

On opère de la même façon que dans le cas de l'action du nitro-propane normal sodé sur le benzène-sulfonate de méthyle. On emploie l'alcool méthylique comme solvant.

A 60°, on observe le même phénomène que dans l'expérience précédente;

Le rendement en acétaldéhyde n'est plus que de 60 % et nous voyons que l'influence du solvant n'est pas considérable au cours de la réaction.

d) Action du nitro-propane normal sodé sur le benzène-sulfonate de butyle.

On peut également penser que l'acétaldéhyde formée au cours des précédentes réactions est le produit de dégradation du nitro-propane normal sodé et non du radical alcoyle du benzène-sulfonate d'éthyle. Nous avons donc étendu la réaction au benzène sulfonate de butyle.

1) en présence d'alcool méthylique :

En opérant comme dans les réactions précédentes et en distillant entièrement l'alcool, on obtient une solution alcoolique d'aldéhyde butylique. On effectue le dosage de l'aldéhyde en présence du bleu de bromophénol au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine. On a ainsi 350 cc d'une solution 0,89 N, soit un rendement en aldéhyde butylique de 62 %. On caractérise l'aldéhyde butylique en formant le 2-4-dinitrophényl hydroxane en solution alcoolique et dont le point de fusion est de 123°.

2) en présence de benzène :

En opérant comme dans l'expérience correspondante lors de l'étude de l'action du benzène-sulfonate d'éthyle, nous n'avons pas pu noter le déclenchement habituel de la réaction. La masse brunit lentement sans que le nitro-propane sodé pulvérulent se transforme en benzène-sulfonate de sodium en

.....

lamelles brillantes et sans échauffement correspondant. La distillation ne donne que du benzène pur; le résidu est en grande partie charbonneux à la fin de l'opération.

CONCLUSION.-

Nous avons mis en évidence une nouvelle réaction des benzène-sulfonates d'alcoyle: l'oxydation au moyen du nitropropane sodé. Il se forme, d'une part, le benzène sulfonate de sodium, d'autre part, l'aldéhyde correspondant au radical alcoyle. Cette réaction peut être une préparation des aldéhydes grasses à partir des alcools correspondants en passant par l'intermédiaire du benzène-sulfonate de l'alcool.

EN CONCLUSION

Nous avons établi que les mesures des vitesses d'estérification des aryl- et alkylsulfochlorures, des vitesses de double décomposition des aryl- ou alkylsulfonates d'alcoyle et des vitesses de saponification de ceux-ci, conduisent à une même classification des acides sulfoniques.

Nous avons constaté que les premiers termes des alkylsulfonates ont des réactions semblables à celles des arylsulfonates.

Ces résultats permettent de choisir, comme dans le cas des réactions d'alcoylation avec les sulfonates d'alcoyle, les sulfonates les mieux adaptés aux réactions envisagées.

Nous avons démontré que la double décomposition des phosphates mono-sodiques ou tri-sodiques avec les sulfonates d'alcoyle n'était pas utilisable pour réaliser des phosphorylations.

Par contre, la réaction de ceux-ci avec le fluorure de potassium peut être considérée comme une méthode pratique de préparation des fluorures aliphatiques primaires.

Enfin, nous avons constaté que la double décomposition des sulfonates d'alcoyle en présence des dérivés sodés nitrés aliphatiques, autre que le nitro-méthane sodé, est anormale:

Elle conduit à l'obtention de l'aldéhyde aliphatique correspondant au radical alcoyle du sulfonate.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Fern et Lapworth : J.Chim.Soc. 101, 276, 1912
- (2) Foldi : Ber. 53, 1639, 1920
- (3) Burkhardt Helferich, A.Gnüchtel: Ber. 71, 712 en 1938.
- (4) Schiller-Otto : Ber. 9, 1639 en 1876
- (5) Noeltung : Ber. 8, 596
- (6) Verlander et Nolti : Ber. 46, 3219 en 1918
- (7) Helferich : Ber. 58, 839 en 1925
- (8) Freundenberg : Ber. 60, 1632 en 1927
- (9) Reichstein : Helv.Chim.Acta. 23, 1491 en 1940
- (10) Ruzicka : Helv.Chim.Acta, 23, 1518 en 1940
- (11) Sekera : J.Am.Chem.Soc., 55, 345 en 1933
- (12) Tabern: J.Amer.Chem.Soc., 56, 1141 en 1934
- (13) Goubeau: Bull.Soc.Roy.Belg. 233 en 1911
- (14) Beckerts et Otto : Ber. II, 2065
- (15) Armstrong : Chem.Soc. 24, 173.
- (16) Obermüller: J.Pr.für Chem. (2), 89, 84 en 1914
- (17) Berger Olivier : Rec.Trav.Chim. 46, 521
- (18) Demeny : Rec.Trav.Chim. 50, 60
- (19) Farcht et Pratorins : Monatsh 23 , 1017 en 1903
- (20) Eastle, Murill et Frazer : J.Am.Chem.Soc., 19, 900
- (21) Butt : Chem.Soc. 125, 1463 en 1924
- (21bis) Narvel : J.Amer.Chem.Soc., 51, 1272, Synth.org, 558.
t.II, 8
- (22) Willet F.Whitmore, E.Elandau: J.Am.Chem.Soc., 68, 1797
en 1946
- (23) Peacock et C.Monon : Indian Chem.Soc., 2, 240 en 1925
- (24) J. Kenyon, H.Phillips et H.C.Turley : Chem.Soc., 127
399 en 1925
- (25) K.H.Slotts et L.Lorentz : Ber. 58, 1320 en 1925
- (26) Rodionov - 39, 305 en 1926

.....

- (27) U.C.Sekera et C.S.Narvel : J.Am.Chem.Soc., 55, 345 en 1933
(28) K.Freundenberg et K.Raschig : Ber. 60, 1633 en 1927
(29) Morgan et Reichstein: Helv.Chim.Acta, 21, 1023 et 263 en 1938 et 23, 673 en 1940
(30) Helferich : Ber. 72, 338 en 1939
(31) Muller et Batyk : Ber. 74, 705 en 1941
(32) Blaise : Bull.Soc. (2), 47, 58 et (4) 19, 17
(33) L.Bouveault : Bull.Soc. (3), 17, 1363
(34) J.Cavalier: Th.Doct.Sc.phys. Paris en 1898
(35) H.Weniger et F.Chربولiez : Helv.Chim.Acta, 28, 1584 en 1945 et 29, 2006 en 1946
(36) A.Desjobert: Th.Doct.Sc.phys., Paris en 1951
(37) Zervas : Naturwissenschaften, 27, 317 en 1939
(38) Bangl Muller
(39) Todd : J.Chem.Soc. 1106, en 1948 et 815 en 1949
(40) King H et Pyman F: J.Chem.Soc. 105, 1238 en 1914
(41) Bailly O.: Bull.Soc. 25, 240 en 1919, 27 , 744 en 1920
(42) Dumas et Péligot : Ann.Chim.Phys.(2) 195, 61 en 1836
(43) Frémy: Ann.Chim.Phys. (3), 5 en 1856
(44) Noissan et Peslan : C.R. 107, 1155 en 1888 et An.Phys. (6) 19, 266
(45) Swarts : J.Chim.Phys. 20, 30 en 1923
(46) E.Pouteau et A.Girardet : Helv.Chim.Acta. 30, 107 en 1947
(47) N.L. Drake : J.Am.Chem.Soc., 68, 1602 en 1946
(47bis) R.G.Jones : J.Chem.Soc., 69, 2346 en 1947
(48) Al.Henne, A.W.Waley, J.K.Stevenson : J.Am.Chem.Soc. 63, 3478 en 1941.
(49) A.J.E.Welcht : J.Chem.Soc., 864 en 1945
(50) A.L.Henne, R.C.Arnold : J.Am.Chem.Soc, 70, 758, 1948
(51) A.C.Newkirk : J.Am.Chem.Soc., 68, 2467 en 1946
(52) E.T. Ac.Bec : Ind.Eng.Chem., 39, 409 en 1947

.....

- (53) Wallach et Husler : Ann. 243, 219 en 1883
 - (54) Shiemann : Ber. 62, 1795 en 1929
 - (55) H.B.Hass et col. : J.Am.Chem.Soc., 71, 1767 en 1949
 - (56) A.Grosso, C.Lim : J.Org.Chem., 3, 26-32 en 1938
 - (57) J.Simons, A.Meunier : J.Am.Chem.Soc., 63, 1921 en 1940
 - (58) S.Ec.Elvain : J.Am.Chem.Soc., 66, 1759 en 1944
 - (59) E.Rink : Bull.Soc., 15, 905, en 1948
 - (60) J.Von Braun : Ber. 45, 384, 1912
 - (61) J.Testard : Thèses, Paris 1948
 - (62) Whearty : J.Phys.Chem. 35, 3143, 1931
 - (63) Drogin et Romanoff : J.Am.Chem.Soc., 38, 711, 1916
 - (64) W.M.Astins et C.A.Perris : Ind.Eng.Chem. Anal.Ed. 8,
6 en 1936
 - (65) Philipp : J.Chem.Soc., 123, 44, 1923
 - (66) Helferich et G.Spesch Boaler : Ber. 58, 889, 1925
 - (67) Derenemesnil : Thèses, Paris 1946.
-

PREMIERE PARTIE

Pages :

<u>CHAPITRE I. ETUDE DE L'ACTION DES ALCOOLS SUR</u> <u>LES SULFOCHLORURES DES SERIES</u> <u>AROMATIQUES ET ALIPHATIQUES</u>	3
I - ETUDE de la réaction du benzène sulfochlorure sur l'alcool éthylique en présence de pyridine.	5
- courbe de vitesse de réaction	6
II - ETUDE de vitesse de formation des esters butyliques de quelques benzène-sulfochlorures substitués, catalysés par la pyridine	11
- méthode employée pour la mesure de vitesse de réaction	13
- vitesses de réaction des arylsulfochlorures substitués sur l'alcool butylique ...	14
- classification des sulfochlorures étudiés .	16
III - EXTENSION aux acides sulfoniques gras de l'étude des vitesses de formation et de saponification des esters éthyliques de ces acides	17
- étude des vitesses de formation des esters éthyliques	19
- étude des vitesses de saponification des esters éthyliques	22
- classification des esters étudiés	26
 <u>CHAPITRE II. - ETUDE DE L'ACTION PAR DOUBLE</u> <u>DECOMPOSITION DES SULFONATES</u> <u>D'ALCOYLE SUR LES SELS MINERAUX</u>	28
I - ETUDE de la préparation du benzène sulfonate de butyle.....	30
II - INFLUENCE du solvant	31
- mesure des vitesses de réaction	33
III - INFLUENCE de la nature du métal du sel mis en oeuvre ...	35
- étude du iodure de sodium	36
IV - INFLUENCE de la nature de l'acide du sel mis en oeuvre ...	38
V - INFLUENCE de la nature de l'acide sulfonique .	39

.....

DEUXIEME PARTIE

pages :

<u>CHAPITRE I - PREPARATION DES MONOPHOSPHATES</u> <u>D'ALCOYLE</u>	41
I - ACTION de PO^4NaH^2 sur les aryl-sulfonates de butyle	42
II - ACTION de PO^4Na^3 sur les benzène-sulfonate de butyle	44
<u>CHAPITRE II - PREPARATION DES FLUORURES D'ALCOYLE</u> ...	48
<u>CHAPITRE III - ACTION DES SULFONATES D'ALCOYLE SUR</u> <u>LES DERIVES NITRES DE LA SERIE</u> <u>GRASSE</u>	53
I - ETUDE de l'action du nitro-méthane sodé	54
II- ETUDE de l'action du nitro-propane sodé	56
<u>CONCLUSION</u>	58
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	59

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ LES PHÉNOMÈNES ÉLECTRO-CAPILLAIRES ET LA POLAROGRAPHIE

Vu et approuvé :

Paris, le 17 Avril 1953

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Le Vice-Président du Conseil
de l'Université de Paris

Signé : FABRE.

